UNIVERSITE DE GENEVE
Section de médecine dentaire
Division de prothèse conjointe
et partielle adjointe

Unité de technologie
des matériaux dentaires

FACULTE DE MEDECINE

Professeur J.N. NALLY

Professeur-ass. J.M. MEYER

# Résistance au ternissement de quelques alliages dentaires

THESE

présentée à la Faculté de médecine de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur en médecine dentaire

par

Jean-Marc WIRTHNER

de

BLITZINGEN (Valais)

Thèse No 322

GENEVE
Editions Médecine et Hygiène
1976

UNIVERSITE DE GENEVE
Section de médecine dentaire
Division de prothèse conjointe
et partielle adjointe

Unité de technologie
des matériaux dentaires

FACULTE DE MEDECINE

Professeur J.N. NALLY

Professeur-ass. J.M. MEYER

# Résistance au ternissement de quelques alliages dentaires

THESE

présentée à la Faculté de médecine de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur en médecine dentaire

par

Jean-Marc WIRTHNER

de

BLITZINGEN (Valais)

Thèse No 322

GENEVE
Editions Médecine et Hygiène
1976

La Faculté de médecine, sur le préavis du professeur Jean-Noël Nally, autorise l'impression de la présente thèse, sans prétendre par là émettre d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 6 février 1976

*Le doyen :*
William Geisendorf

Thèse No 322

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Nous prions le professeur Jean-Noël Nally et le professeur-assistant Jean-Marc Meyer de bien vouloir trouver ici l'expression de notre vive reconnaissance pour leurs précieux conseils et pour l'extrême bienveillance qu'ils n'ont cessé de nous témoigner au cours de ce travail.

Nous tenons également à remercier

Madame U. Blet

Mademoiselle Ch. Robert, du Laboratoire de technologie dentaire de l'Ecole de médecine dentaire de Genève

Cendres et métaux S.A., Bienne

Usines métallurgiques suisses Selve & Cie, Thoune

Monsieur W. Aeberhard, réalisateur du dispositif expérimental

Monsieur L. Roussy, Laboratoire dentaire, Yverdon

Monsieur H. Antille, technicien dentiste, Sion

Monsieur St. Eichenberger, technicien dentiste, Sion

Monsieur M. Vallotton, technicien dentiste, Sion

Les techniciens de l'Ecole de médecine dentaire de l'Université de Genève

Le professeur L.J. Baume, EMD, Genève

Monsieur P. Heer, EMD, Genève

Le professeur-asssistant J. Bertrand, du Département de minéralogie de la Faculté des sciences de l'Université de Genève.

Monsieur Pierre de Kalbermatten, géomètre, Sion

*A LA MEMOIRE DE MA MERE*

*A MON PERE*

# *I. Introduction*

La hausse considérable du prix de l'or survenue ces derniers temps principalement, et l'annonce de l'épuisement progressif des ressources en métaux nobles, ont provoqué l'apparition, sur le marché dentaire, de nombreux alliages non précieux, conçus aussi bien pour la technique céramo-métallique que pour les restaurations fixes conventionnelles.

## *I.1. Importance de l'étude du ternissement*

Divers auteurs ont testé les propriétés physiques et mécaniques de la plupart de ces alliages; parfois, ils ont également étudié leur résistance à la corrosion électrochimique.

En revanche, leur comportement dans le milieu buccal, la stabilité de leur teinte et la résistance au ternissement de ces alliages, n'ont fait l'objet que de très peu de recherches.

Pourtant, en 1935 déjà, Souder insistait sur l'importance de ces études, et proposait, dans le cadre des spécifications de l'American Dental Association, une méthode d'étude standardisée qui ne concernait, il est vrai, que les amalgames d'argent ou les alliages d'or. (1)

### *I.2. Définitions*

On a fréquemment confondu, dans la littérature, ternissement et corrosion. Bien que ces deux notions soient souvent liées par une relation de cause à effet, Skinner et Phillips les différencient nettement. Ils définissent le ternissement comme "une coloration de surface, ou même une légère perte ou altération du fini de surface ou du poli", alors qu'ils réservent le terme de corrosion à une véritable détérioration du métal par réaction avec le milieu environnant, voire à la corrosion électrochimique résultant de courants électriques (2) s'établissant entre deux métaux de potentiels diffé - rents.

### *I.3. Causes du ternissement*

Les causes du ternissement sont multiples:

- dépôts durs (tartre) ou mous (plaque dentaire)
- coloration due à des bactéries produisant des pigments ou à des médicaments contenant du fer ou du mercure
- formation en surface de fines couches composées, par exemple, d'oxydes, de chlorures, de sulfures, ce qui est la première étape de la "corrosion chimique",

- inhomogénéité de l'alliage fondu, caractérisée par la présence de noyaux de métal plus noble dans une enveloppe de métal moins noble.
- alliage d'or pollué par des métaux étrangers, par des oxydes ou par le mélange de plusieurs alliages différents.
- porosités de surface.
- combinaison de différents métaux conduisant à la coloration du métal le plus noble et à la corrosion du métal le moins noble. Il faut relever toutefois que la mise en contact d'or et d'un alliage de cobalt-chrome est en général possible sans qu'il y ait de dommage, les potentiels électriques étant similaires (2) (3) (4) (5).

### *I. 4. Revue de la littérature*

Les études de la résistance au ternissement ne manquent pas dans la littérature dentaire, en ce qui concerne les amalgames d'argent et les alliages d'or. Pour ce qui est des métaux vils, les travaux publiés concernent presque exclusivement la corrosion électrochimique.

#### *I. 4.1. Etudes sur l'amalgame d'argent*

Tous les auteurs sont d'accord pour stigmatiser la

tendance de l'amalgame d'argent à se colorer dans le milieu buccal, et même à se corroder fortement et rapidement.

- En 1941 déjà, Schoonover et Souder (6) ont montré que des amalgames en contact avec des ors, ou des amalgames polis en contact avec des amalgames non polis se ternissent et se corrodent sévèrement en milieu NaCl, le principal produit de corrosion étant l'étain. Le ternissement est plus important aux endroits qui n'ont pas été polis après la condensation.
- Schwartz, Phillips et El Tannir (1958) (7) étudient divers alliages qu'ils plongent dans plusieurs réactifs($Na_2S$, NaCl, $H_2O_2$, $H_2O$, salive artificielle et air), pendant 66 jours. Ils constatent que les amalgames se ternissent fortement, spécialement sous l'effet du sulfure. Ni la quantité de mercure résiduel, ni la présence ou l'absence de Zn ne modifient ce ternissement.

  Ils constatent, en outre, que les ors à faible teneur en métaux précieux sont légèrement attaqués par les sulfures; en revanche, les ors conventionnels résistent à tous les bains.

  L'analyse des résultats est faite par simple examen visuel des échantillons.

- Tsuchitani (1966) (8) plonge des échantillons d'amalgame dans $Na_2S$, NaCl, dans l'acide citrique, dans $H_2O$ et l'air. Il en étudie ensuite la surface à l'aide d'un photomètre couplé à un microscope métallographique. Il aboutit à des conclusions légèrement différentes de Schwartz, en ce sens qu'il remarque une perte de brillant proportionnelle à la quantité de mercure résiduel. Il ajoute que tous les réactifs provoquent un ternissement marqué des échantillons, l'attaque la plus forte étant provoquée par $Na_2S$, puis à un moindre degré, par l'acide citrique et NaCl.

- Pour connaître la nature des composés formés à la surface des amalgames ternis, Noburu (197o) (9) plonge des échantillons pendant 3 jours dans $Na_2S$ à o,1 % puis procède à l'examen de la surface, à l'aide d'une microsonde électronique.L'auteur constate une augmentation du sulfure sur le Cu et sur le Cu-Zn, alors que sur le Zn, l'augmentation est négligeable.

- Le polissage joue-t-il un rôle dans la stabilité de surface de l'amalgame ? En utilisant la méthode de la réflexion apparente, Netto (197o) (1o) analyse des échantillons ayant séjourné 4 semai-

nes dans des solutions d'acide citrique, de $NH_4OH$ et dans une salive artificielle.
Les amalgames polis résistent mieux que les amalgames simplement scupltés, et ceux à particules fines, mieux que ceux à particules grossières.

*I.- 4.2. Etude sur les alliages d'or*

En ce qui concerne les ors dentaires, les auteurs s'accordent pour dire que plus la teneur en métaux précieux est élevée, meilleure est leur stabilité dans le milieu buccal. Tucillo (11) affirme même que les alliages contenant 78 % d'or sont tout à fait stables en bouche, "sur toutes les parties du globe, et pour tous les types de régime alimentaire".

- Cette notion de titre en or est restée importante pendant fort longtemps, depuis que Souder (1935), citant un travail non publié d'Isaacs, avait proposé de rejeter les alliages avec moins de 65 % d'or, en raison de leur forte coloration in vitro, sous l'effet de $H_2O_2$, 3o vol., de blanc d'oeuf et de vapeurs de NaOH saturée d'$H_2S$ (1).
- Dans le même ordre d'idées, Ikeda (1969) étudie des alliages de 16 carrats, qu'il teste dans HCl

$C_3H_6O_3$ *, NaCl et $H_2S$. Il en estime ensuite visuellement la coloration à l'aide d'une échelle de référence. Il conclut que les vapeurs de réactifs sont plus dangereuses que les réactifs eux-mêmes, et que, pour avoir une surface suffisamment résistante, il faut dans l'alliage, une proportion de zinc, située entre 2 et 3 %. (12)

- Muench (1969) (13) teste des alliages à teneur en or encore plus basse (35,45 et 55 %) avec 3 % de palladium. Il les évalue par la méthode de la réflexion apparente après leur passage dans NaOH/$H_2S$, $Na_2S$, acide acétique saturé d'$H_2S$. Son travail montre que plus un alliage est noble, moins il est terni.
- Dans un autre article, (197o), ce même auteur étudie l'influence de refontes successives sur ces mêmes alliages. Si la dureté Brinell diminue dès la troisième coulée, 9 refontes successives n'influencent pas la résistance au ternissement et à la corrosion. (14)
- Une des études les plus importantes touchant le ternissement des alliages d'or est celle de Tuccillo et Nielsen (1971) (15). A l'aide d'un dispositif mettant

---

* Bien que le texte original ne précise pas à quel composé correspond cette formule, on peut supposer qu'il s'agit d'acide lactique $CH_3$-CHOH-COOH.

les échantillons en contact alternativement avec le milieu de réaction, puis avec l'air, ces deux au - teurs testent 14 alliages dans $Na_2S$, o, 5 % durant une période de 1o jours.

Après étude au microscope métallographique, les auteurs constatent que tous les alliages sont atta - qués et décrivent 5 types de ternissement : ternissement uniforme, attaque dendritique, attaque de la matrice, attaque dépendant de l'orientation des grains et attaque aux joints de grains. Ils constatent en outre que l'attaque est visible au micros - cope bien avant de l'être à l'oeil nu, et que l'argent est bien plus sensible aux sulfures que le cuivre.

- Burse, Schwartz, Phillips et Dykema (1972 (16) comparent la résistance au ternissement in vitro et in vivo de 3 alliages : un alliage commercial du type IV, un alliage d'or de 18 carats (Au 75 %,Cu 12,5 % Ag) et un alliage expérimental à basse teneur en or (Au 39-49, Ag 3o-33, Cu 2o-22, Pd 4-6).

  Pour l'étude in vitro, des disques d'alliage sont placés dans un dispositif qui les plonge dans une solution de $Na_2S$ durant 15 seoondes par minute. Les résultats de ce test sont les suivants : après 4o jours d'essai, l'alliage du type IV présente u-

ne surface légèrement moins brillante qu'au début du test; l'alliage de 18 carats vire à l'orange en quelques heures, puis devient noir en l'espace de 3 jours; l'alliage expérimental révèle, après 2 jours, des marques de ternissement de la grosseur d'une tête d'épingle.

Après cet essai in vitro, les auteurs testent les mêmes alliages in vivo. Pour ce faire, ils logent ces mêmes disques dans des selles de prothèses partielles adjointes de la classe I de Kennedy-Applegate, qui sont laissées en bouche durant 6 mois. Après cette période, ils analysent les résultats. Ils ne constatent pas de différence significative entre l'alliage du type IV et l'alliage expérimental.

En revanche, l'alliage de 18 carats semble nettement plus sensible au ternissement.

- Enfin, Ingersoll (1975) (17) propose un test standardisé de résistance au ternissement par le sulfure, en comparant la surface de l'alliage terni avec une échelle de référence comportant des valeurs situées entre 1 et lo.

### *I. 4.3. Etudes sur les alliages non précieux*

En raison de leur forte teneur en chrome qui les passive, les alliages non précieux pour la pro -

thèse adjointe du groupe Co-Cr, et certains alliages pour la prothèse conjointe du groupe des Ni-Cr, devraient bien résister au ternissement et à la corrosion. Quelques travaux publiés ces dix dernières années nous montrent que tel n'est pas toujours le cas.

- Ainsi, Paffenbarger (1967) (18), répondant à la question d'un praticien sur le noircissement d'un châssis de stellite, note que les chlorures attaquent ces alliages. Il ajoute qu'ils se colorent facilement sous l'effet de la fumée de tabac.
- Plus intéressant encore est le cas rapporté par Taylor et Jordan (1967) (19), de la corrosion totale d'une prothèse complète supérieure en stellite nettoyée avec une solution contenant des chlorures; en effet, après une durée qui n'a pas pu être déterminée, le châssis en métal avait tout à fait disparu, ne laissant en place que la résine des selles.
- Dans un travail où il étudie 32 alliages, Kanatake (1958) (2o) montre que des Co-Cr, des Ni-Cr, des aciers 18/8, des ors 14 carats, un alliage Ag-Pd, résistent aux immersions dans des acides et des bases, mais qu'ils peuvent se colorer légèrement dans le jus d'orange, dans l'acide lactique et dans des solutions à faible concentration de teinture d'iode.

- Sunoo (1969) (21 ) teste des Co-Cr dans 5 agents corrosifs différents, et note leur grande stabilité dans ces milieux, mis à part le Ticonium qui est plus sensible aux acides citriques et lactiques. (remarque : bien que l'abstract ne le mentionne pas, on peut supposer qu'il s'agit du Ticonium loo (Co-Cr).

- Pour étudier la stabilité d'une série d'alliages de Ni-Cr contenant une proportion variable de bore et de silicium, Harcourt, Riddehough et Osborne (197o) (22) les plongent dans HCl 5 % et dans une solution d'hypochlorite de sodium pendant 14 jours. Ces alliages se révèlent plus résistants que les Co-Cr classiques, les meilleurs ayant la composition suivante : Cr 15 %, B moins de o,4 %, Si plus de 3 %.
  Après une année en bouche, on estime ces alliages comme cliniquement acceptables, si l'on excepte une légère perte de brillant.

- Etudiant une combinaison de gallium, palladium et étain, Wong, (1971( (23) constate que des obturations faites sur des dents de chiens et de rats deviennent noires en 1 semaine.

- Enfin, dans une étude publiée en 1971, Wald et Cocks (24) étudient un alliage de Cu-Mn-Ni. Ils

notent qu'il montre une faible corrosion lorsqu'on les plonge dans une salive artificielle à 37$^{o}$ , i - dentique à celle décrite par Tani et Zucchi (25).

*I.4.4 Résumé*

En résumé, nous pouvons tirer les remarques sui - vantes de cette revue de la littérature et de l'ouvrage de Skinner et Phillips (2).

1) L'amalgame d'argent est très rapidement terni et corrodé dans le milieu buccal; le seul moyen de retarder son agression est de polir minutieuse - ment les restaurations réalisées avec ce matériau.

2) Les alliages d'or avec une teneur en Au de plus de 7o % résistent généralement bien à l'environ - nement buccal. Il semble toutefois possible d'abaisser le titre en Au jusqu'à 5o-55 %, si on le remplace ce métal par du palladium. Le composant le plus rapidement attaqué est l'argent, qui forme facilement une couche de sulfure d'argent.

3) Dans les alliages non précieux, c'est le chrome qui donne la passivité au matériau, en formant très rapidement une couche d'oxyde en surface ,

qui joue un rôle de protection contre la corrosion. Dans tous les cas, il semble que le ternissement soit une attaque discontinue, qui apparaît d'abord entre les dendrites ou aux joints de grains, pour s'étendre, si l'attaque se poursuit ou si aucun polissage n'intervient, à toute la surface du métal. Le ternissement peut finalement conduire à une véritable corrosion qui dans les cas extrèmes peut aller jusqu'à une destruction totale de l'alliage.

### *I.5 But du présent travail*

Au terme de cette revue de la littérature et en raison de la mise sur le marché de plusieurs alliages nouveaux, il est apparu qu'une étude systématique de la résistance au ternissement des alliages non précieux, récemment commercialisés, répondait à un besoin réel, puisque nombre de praticiens se demandent si leur stabilité dans le milieu buccal est comparable à celle des alliages d'or ou si elle en diffère notablement.

## *2. Partie expérimentale*

### *2.1 Essai pilote*

Avant de procéder aux essais définitifs, nous avons commencé par réaliser un essai-pilote, afin de tester l'appareillage, de préciser certaines conditions d'expérience telles que le choix des réactifs, leur concentration, la sélection des alliages, la durée des essais, et d'évaluer enfin les méthodes d'analyses envisagées.

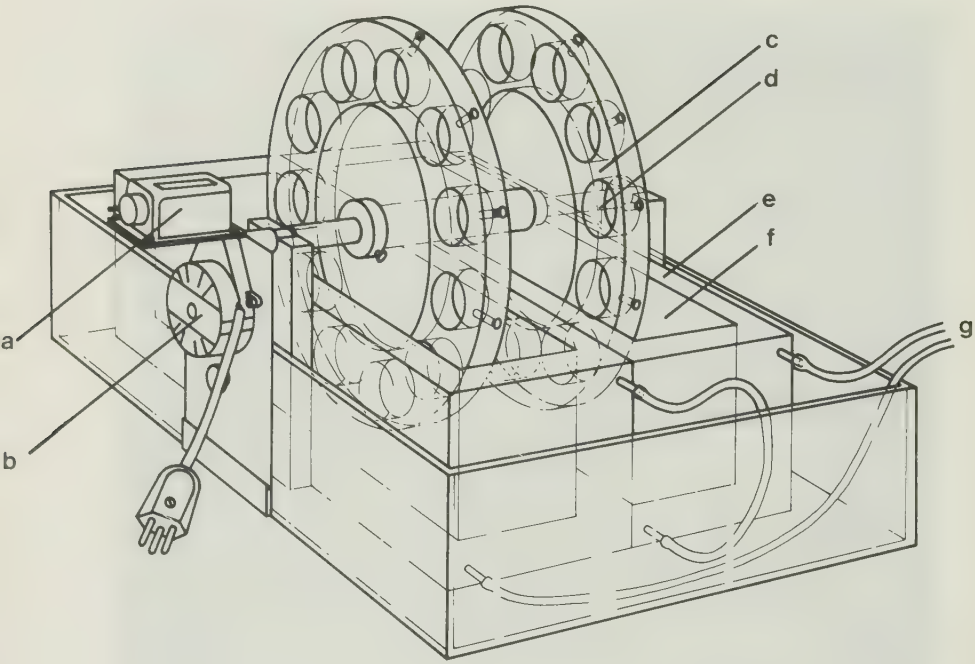
*2.1.1 Dispositif expérimental*

Pour cette recherche, nous avons fait construire spécialement, en le modifiant quelque peu, le dispositif décrit par Tucillo et Nielsen en 1971 (15). Le dispositif que nous avons utilisé, réalisé entièrement en plexiglas, comprend : (figures 1 et 2)

- une enceinte fermée, isolant tout l'appareillage du milieu extérieur;
- deux bacs à doubles parois permettant le passage d'un fluide de thermostatisation, dans lesquels sont placés les réactifs d'attaque;
- deux roues plongeant partiellement dans ces bacs et percées de 12 logettes, où sont fixés les échantillons enrobés;
- un moteur faisant tourner les roues, à raison de un tour par minute; le volume du réactif est a -

FIG. 1 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Figure 2 : SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL




a = compte tours

b = moteur

c = roue porte - échantillons

d = logette pour échantillons enrobés

e = bac à double paroi pour circulation d'eau thermostatisée

f = bac intérieur pour milieu de réaction

g = tuyauterie de thermostatisation

justé de manière à ce que chaque échantillon y baigne pendant 15 secondes toutes les minutes;

- un compte-tours couplé aux roues;
- un dispositif de chauffage et de circulation d'eau, qui maintient la température des bacs constamment à 37°C.

***

### *2.1.2 Les alliages*

Les alliages utilisés pour l'essai-pilote furent :

- un alliage Ni-Cr, le Wiron S * (alliage pour la technique céramo-métallique)
- un alliage Co-Cr, le Niranium ** (alliage pour la prothèse partielle adjointe)
- un amalgame d'argent, le Prémix ***
- un alliage Au-Pt-Pd 97%****, pour la technique céramo-métallique.

---

* Bremer Goldschlägerei Wilb. Herbst, Bremen, RFA

** Niranium Corporation New-York

*** Cendres et Métaux, Bienne, Suisse

**** Cendres et Métaux, Bienne, Suisse

*2.1.3 Les réactifs*

Les milieux de réaction sélectionnés pour l'essai - pilote furent les solutions aqueuses suivantes:

- $Na_2S$ 5 %, o,5 %, o,o5 %
- NaCl 5 %, o,5 %
- $H_2O_2$ 3o vol %
- NaF 1o, 1oo, 1ooo ppm
- acide citrique pH 4-5
- acode acétique pH 4-5
- salive artificielle (FKN) décrite par Fusayama, Katoyori et Nomoto (26).

*2.1.4 Durée de l'expérience*

L'appréciation des résultats fut faite après 1 jour, 3 jours, 7 jours et, pour certains réactifs ($Na_2S$ o,o5 % et o,5 %), 14 jours.

*2.1.5 Méthode d'analyse*

L'essai-pilote a en outre permis de choisir les plus adéquates des méthodes d'analyse suivantes:

- comptage des points ternis avec un objectif de comptage
- estimation de visu à l'aide d'une échelle de référence

- analyse directe des microphotographies
- analyse des microphotographies au moyen d'un microphotomètre
- analyse au moyen de la microsonde électronique

### *2.1.6 Résultats de l'essai-pilote*

Les résultats de l'essai-pilote nous ont permis de tirer les renseignements suivants.

*Dispositif expérimental*

Nous avions initialement muni l'appareillage de frottoirs de coton qui essuyaient les échantillons au sortir des réactifs. Ce dispositif a été abandonné car il est apparu qu'au bout de quelques jours, il avait tendance à provoquer des rayures sur les alliages, augmentant ainsi de façon trop marquée le ternissement de ceux-ci.

*Alliages*

Nous avons introduit dans l'essai-pilote un alliage Co-Cr, ceci afin de nous permettre de comparer ce groupe d'alliages aux Ni-Cr. Pour les essais définitifs, nous nous sommes strictement concentrés sur les

alliages pour la prothèse conjointe et, de ce fait, nous avons abandonné le Niranium.
Il en a été de même pour l'amalgame. Celui-ci, comme c'est en général le cas pour ce type de produit, s'est d'ailleurs révélé extrèmement sensible à toutes les attaques, même dans les délais les plus courts, ce qui fait que les résultats n'auraient pu, de toute manière, être comparés à ceux des autres alliages.

*Réactifs*

Pour $Na_2S$, seule la concentration de o,5 % a été retenue. La solution à 5 % avait provoqué un noircissement marqué de tous les alliages, et celle à o,o5 % n'avait pas amené de changements sensibles des surfaces après 14 jours.
Pour NaCl, nous avons constaté une cristallisation importante de la solution après 3 jours, ce qui nous a amenés à l'acidifier légèrement, à raison de 1 ml de HCl o,1 N par litre. La solution à o,5 % n'ayant provoqué aucun ternissement, a été éliminée.
En ce qui concerne $H_2O_2$, nous avons remarqué qu'il était nécessaire de renouveler la solution tous les 2 jours pour lui conserver une certaine activité.

Pour ce qui est de NaF, nous avons retenu la concentration la plus forte à 1000 ppm, les concentrations plus faibles étant inefficaces.
A la suite des essais dans la salive artificielle, nous avons pensé qu'il serait utile de différencier les résultats de quelques uns de ces composants ; ainsi, nous avons réalisé des essais séparés avec le tampon hydrogénocarbonate-acide carbonique et avec le thiocyanate de potassium.

*Durée des essais*

La durée la plus favorable se révèla être de 7 jours; nous avons toutefois choisi de faire une première estimation des résultats après 3 jours déjà.

*Méthodes d'analyse*

La méthode d'analyse par comptage de point de ternissement à l'aide d'un objectif de comptage * fut inapplicable en raison de l'intensité et de l'étendue souvent très grandes des attaques.

---

* Oculaire universel de comptage, Leitz CmbH, Wetzlar, RFA

Nous avons en outre pu constater la nécessité de marquer les alliages de telle sorte que l'on puisse toujours en photographier la même région, et que l'on reconnaisse immédiatement l'alliage lui-même.

*Etude microdensitométrique*

Nous avons tenté de mettre au point une méthode d'analyse indirecte objective à l'aide d'un microphotomètre*.

Dans ce but, la densité de négatifs microphotographiques était évaluée par une cellule photoélectrique montée sur un microscope, le long d'un profil s'étendant à travers tout le cliché. La réponse de la cellule photoélectrique était immédiatement enregistrée sous forme d'une courbe, à l'aide d'un enregistreur graphique; la surface comprise entre cette courbe et une ligne de référence était ensuite mesurée grâce à un planimètre.

Les figures 3 et 4 montrent 2 groupes de courbe; avec les clichés microphotographiques s'y rapportant, la figure 3 présente un alliage peu attaqué (92) avant l'essai et après une semaine d'immersion dans $H_2O_2$.

---

* Microphotomètre MPV 1o37, Leitz, Wetzlar, RFA.

Figure 3 : COURBES MICRODENSITOMETRIQUES : ALLIAGE PEU ATTAQUE

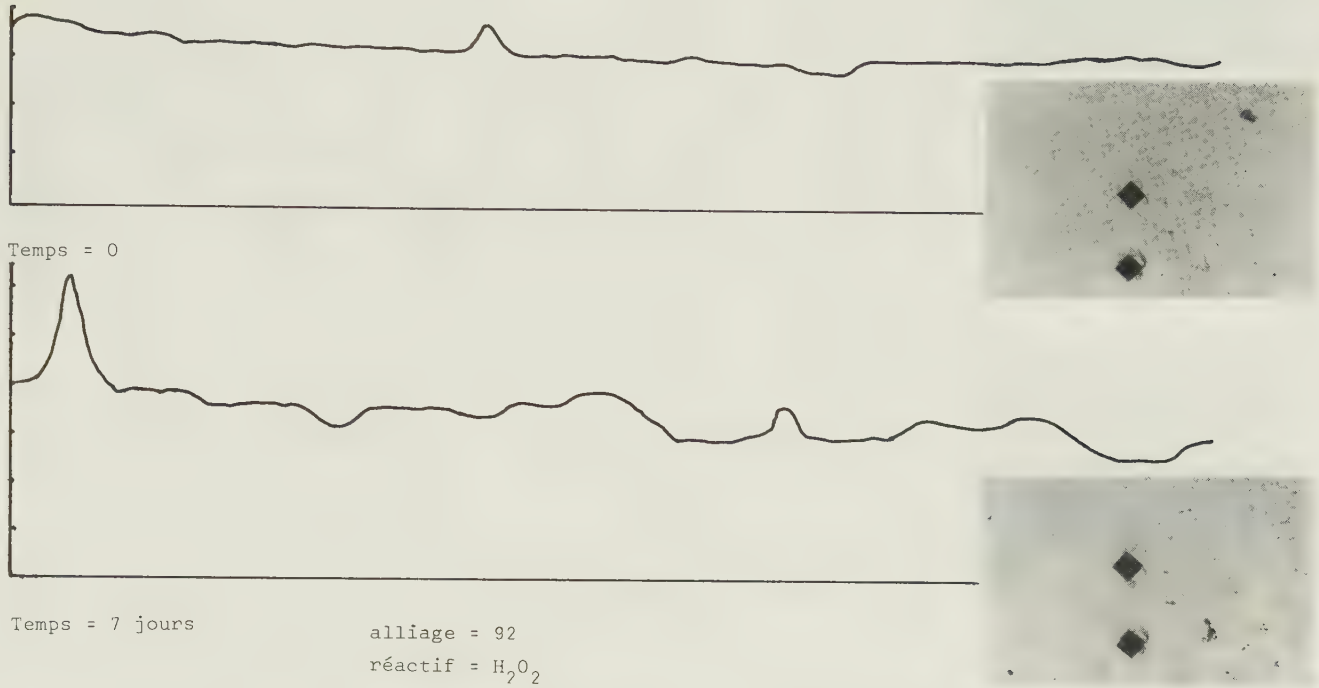
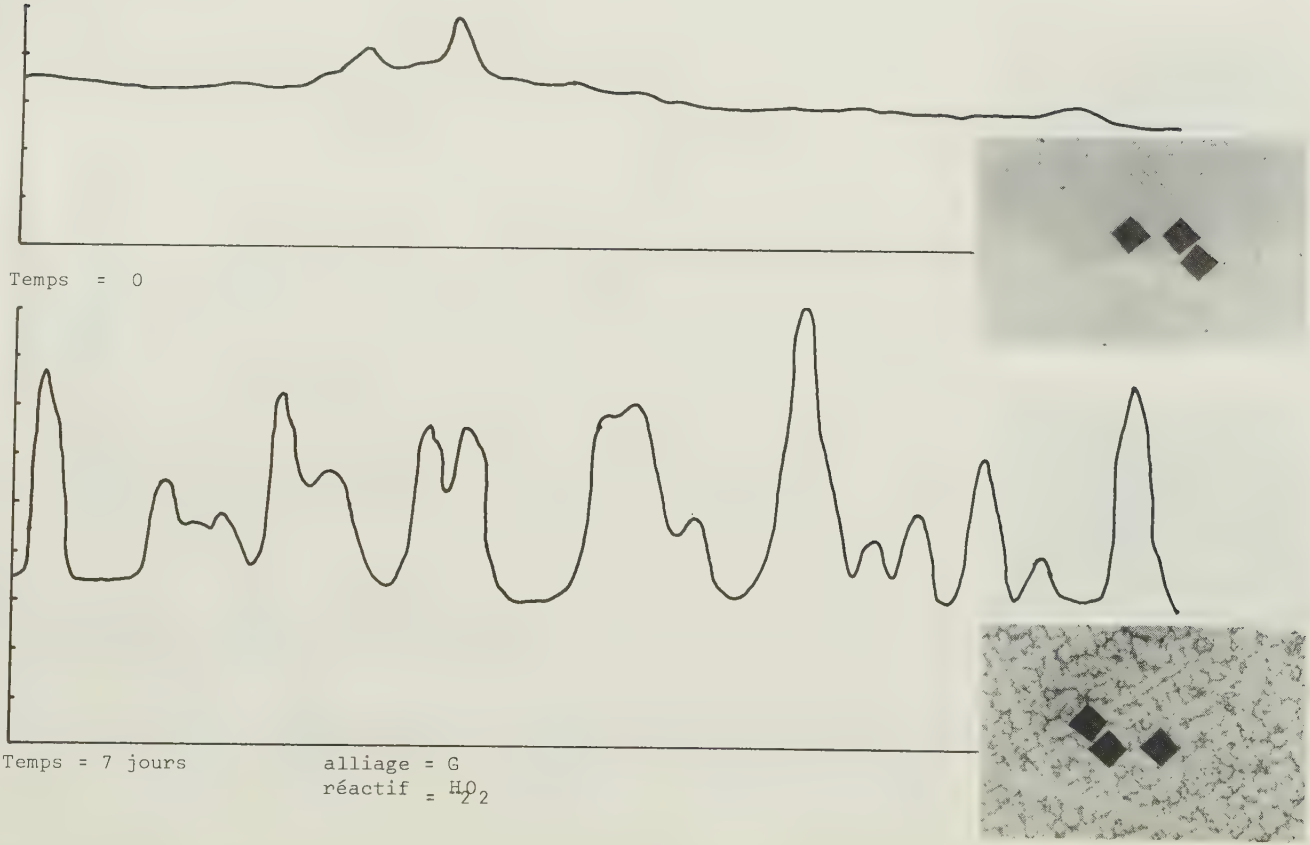


Figure 4 : COURBES MICRODENSITOMETRIQUES : ALLIAGE MODEREMENT ATTAQUE



La figure 4 présente dans les mêmes conditions un alliage moyennement attaqué. (G dans $H_2O_2$).

Les résultats obtenus par cette méthode n'ont malheureusement pas donné satisfaction pour les raisons suivantes.

Les microphotographies ayant été réalisées à l'aide d'un appareil à réglage automatique du temps de pose *, les moyennes de densité du cliché initial et du cliché final étaient ramenées à des valeurs approximativement identiques, malgré les différences réelles dues au ternissement. Le cliché initial ne pouvait donc pas servir de référence.

De plus, le microphotomètre étant lui-même couplé à un microscope, l'agrandissement était tel que la moindre irrégularité de la surface du métal était prise pour un point de ternissement, entraînant ainsi des erreurs grossières.

Il semble toutefois qu'il serait possible d'utiliser une telle méthode d'analyse, si l'on pouvait placer l'échantillon directement sous le microphotomètre et analyser l'intensité de la lumière réfléchie par la surface du métal, avec une intégration aussi grande que possible de la surface de l'échantillon.

---

* Orthomat monté sur un microscope Orthoplan, Leitz, Wetzlar, RFA.

*Etude avec la microsonde électronique*

Nous avons également envisagé l'étude de la surface des alliages à l'aide d'une microsonde électronique **. Cette méthode de travail s'est également heurtée à quelques difficultés d'ordre pratique : elle n'est en effet pas applicable aux échantillons fortement attaqués, la sonde étant particulièrement sensible aux irrégularités de surface; la moitié environ des échantillons ne pouvait, de ce fait, être analysé par cette méthode.

De plus, les quelques analyses effectuées ne nous ont guère apporté de renseignements que nous ne connaissions déjà, comme par exemple la formation à la surface d'un alliage, d'une couche de sulfure (ou de sulfate) lors d'une attaque par $Na_2S$.

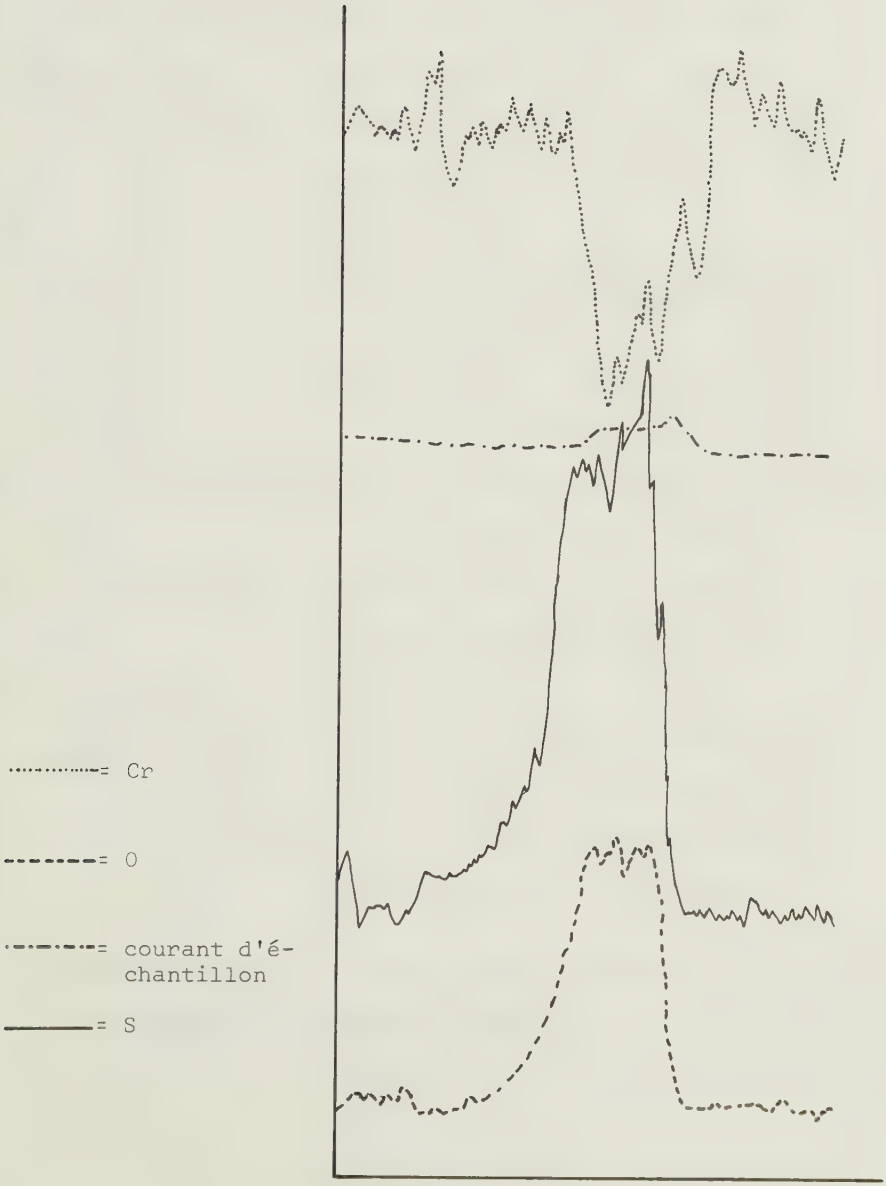
La figure 5 représente ainsi une analyse par microsonde électronique de la surface d'un alliage vil, le Ducinox, attaqué par $Na_2S$. Il s'agit d'un profil passant par une tache de ternissement (pic de S sur la courbe) entre 2 zones non attaquées.

On remarque une augmentation en surface des éléments soufre et oxygène.

---

** Microsonde ARL du laboratoire de microsonde électronique de l'Université de Genève.

Figure 5 : RESULTATS DE L'ANALYSE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE



La diminution apparente de l'élément Chrome, correspond en fait à un masquage de cet élément par le Soufre.

Les méthodes d'analyse qui ont finalement été retenues à la suite de cet essai-pilote sont l'estimation macroscopique "de visu" des échantillons et l'analyse microphotographique à l'aide d'échelles de référence. Elles seront décrites en détail plus loin.

## *2.2. Essais principaux*

### *2.2.1 Matériaux*

#### *2.2.1.1. Les alliages*

Pour réaliser les essais principaux, 12 alliages ont finalement été retenus :

5 alliages d'or à teneurs différentes en métaux précieux et 7 alliages non précieux.

Les tableaux A et B donnent la liste de ces alliages, leur utilisation, leur composition lorsque celle-ci est connue, leur fabricant, leur code et le marquage utilisé pour leur identification.

Tous ces alliages ont été coulés, sous forme de disques de 10 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur, à raison de 4 pastilles par alliage.

Tableau A : ALLIAGES D'OR

| alliage | teneur en métaux précieux | fabr. | utilisation | code | marquage |
|---|---|---|---|---|---|
| 62 | Au Pt 75 % | CM * | coulée conv. | 62 | ◆◆◆ |
| 74 | Au Pt Pd 63,5 % | CM | coulée conv. | 74 | ◆◆◆ |
| 82 | Au Pt Pd 75 % | CM | coulée conv. | 82 | ◆◆ |
| 92 | Au Pd 3o % | CM | coulée conv. | 92 | ◆◆ |
| 101 | Au Pt Pd 97 % | CM | céramo-métal. | 101 | ◆◆◆ |

* Cendres et Métaux S.A., Bienne, Suisse.

Tableau B : ALLIAGES NON PRECIEUX

| alliage | composition | fabricant | utilis. | code | marquage |
|---|---|---|---|---|---|
| Ticon | Ni 7o Mn 4 Si a8<br>Cr 16 Al 26 De a5<br>Mo 5 Fe a4 C ao2<br>(29) | Ticonium Company<br>Albany<br>New York | C.M. * | T | |
| Howmedica III | Ni 683 Si 25 Cu 15<br>Cr 2o B<aol Mn 12<br>Mo 45 Sn 2 Al<aol<br>(3o) | Howmedica Inc.<br>Chicago<br>Illinois | C.C. ** | H | |
| Wiron S | Ni 7o Mn 36 Fe a4<br>Cr 17 Si 1 Va a3<br>Mo 4 Be a7 C a 1<br>Al 4<br>(29) | Bremer Gold-<br>Schlägerei<br>Wilh-Herbst | C.M. | W | |
| Ducinox | Cr 22 Fe<lo<br>Ni 65 Bo<br>C ao5 Si<br>(31) | Ugine-Carbone<br>Grenoble (France) | C.C. | D | |
| Ryco AR2 | | Courtin ltd<br>Surrey (Ashted)<br>England | C.M. | R | |
| GEMINI II | Ni 8o Mo<br>Cr 12<br>Al 3 (32) | Kerr Manuf.Comp.<br>Romulus<br>Michigan | C.M. | G | |
| EXPERIMENT | Cu 6o<br>Mn 2o<br>Ni 2o<br>(33) | | | E | |

* C.M. = technique céramo-métallique

** C.C. = coulée conventionnelle

Le travail de laboratoire a été effectué soit par le fabricant (ors), soit par des laboratoires sous li - cence (Ticon), soit par des laboratoires privés (Ducinox, Gemini, Ryco, Howmedica III), soit par les techniciens de l'Ecole de Médecine dentaire de Genève (Wiron S, Expérimental).

Les échantillons ont été enrobés dans de la résine transparente polymérisée à chaud *, en forme de disques de 25 mm de diamètre, puis polis, suivant la technique métallographique. On a ensuite procédé à un marquage de la surface à l'aide d'un microduremètre Vickers **, en respectant le code de marquage préétabli.

Ce système présente deux avantages: il permet, d'une part, de photographier toujours la même région de l'échantillon et, d'autre part, de reconnaître immédiatement la nature de l'alliage sur chaque cliché.

La charge utilisée pour le marquage fut:

- de 5oo g pour les ors et les alliages H,D,T,E
- de 1ooo g pour W et R
- de 15oo g pour G

ce qui a permis d'obtenir des empreintes de dimen-

* Transoptic, Buehler Ltd, Evanston, USA
** Microduremètre Type Hauser, Bienne, Suisse

sions à peu près égales.
Après ces opérations, les disques enrobés ont été entreposés dans un dessicateur, lorsqu'ils n'étaient pas utilisés tout de suite; cependant,dans la plupart des cas, les essais commencèrent immédiatement.

*2.2.1.2. Les réactifs*

Pour le choix des milieux de réaction, nous nous sommes inspirés des composés non protéiniques,présents de façon permanente, ou occasionnelle, dans la salive. Les composés protéiniques ont été éliminés par analogie avec les résultats obtenus pour la corrosion des alliages dentaires, pour laquelle il a été démontré qu'ils jouent un rôle négligeable (25).

Le tableau C donne la composition moyenne de la salive d'un adulte normal, à jeun, sans stimulation et sans les composés protéiniques (salive totale de repos) (27).

Parmis ces éléments, nous avons retenu ceux qui nous paraissaient les plus importants, au vu des divers

Tableau C : COMPOSITION ET CONCENTRATION DE LA SALIVE NORMALE DE REPOS SANS COMPOSANTS PROTEINIQUES (27)

| Composé | conc moyenne (mg/loo ml) | limites (mg/loo ml) | remarques |
|---|---|---|---|
| acide lactique | | 2,5 - lo,o | principal produit de dégradation des hydrages de carbone |
| acide citrique | | ad 1,92 | |
| chlorures | lo2,8 | 4o,4-165,2 | |
| P total | 2o,4 | 12,o-28,8 | organique et inorganique |
| soufre | 7,6 | | dégradation des protéines |
| potassium | 77,o | 46,4-lo7,6 | |
| bicarbonate (en vol.$CO_2$) | 5,5 | | |
| Ca | | 4,5-lo,o | |
| Co (µg/looo ml) | 7,o4 | | |
| Cu (µg/looo ml) | 25,6 | | |
| Ng | | o,5-1,o | |
| Br | | o,o2-o,71 | |
| F (µg/looo ml) | | lo-2o | |
| I (µg/loo ml) | lo,2$\pm$5 | 3,5-24,o | |
| $SCN^-$ | | 11,7-33,o | |

essais cités dans la littérature ($Na_2S$, NaCl, ac. citrique, ac. lactique, $H_2O_2$, salive artificielle) et de l'essai-pilote.

Nous y avons ajouté quelques composants importants de la salive, tels KSCN, le tampon hydrogénocarbonate/acide carbonique.

De plus, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'inclure dans ces essais des composés présents occasionnellement dans le milieu buccal; l'acide acétique et les fluorures dont la présence, en bouche, est toujours plus importante en raison de la fluoration prophylactique à l'aide de pastilles de NaF, de dentifrices et gels fluorés, de sel fluoré, d'eau fluorée, etc.

Le choix de la salive artificielle s'est porté sur la formule décrite par Fusayama, Katayori et Nomoto (FKN) (26), à la suite de tests sur la corrosion électrochimique, réalisés à l'Ecole de Médecine dentaire de Genève, tests qui ont montré que cette formule de salive donne des réactions très comparables à celles obtenues avec la salive naturelle (28).

Enfin, la concentration des divers réactifs découle

des données de l'essai-pilote.

Le tableau D donne la formule et la concentration des divers réactifs retenus, les adjonctions éventuelles ainsi que le pH de certaines solutions.

*2.2.2. Méthodes*

Après polissage et marquage, les échantillons ont été photographiés, puis introduits dans le dispositif expérimental, pour environ 43oo tours.
Après 3 jours d'essais, on les a prélevés et photographiés à nouveau, pour les replacer ensuite dans l'appareil.
Après 4 autres jours, soit un total d'environ 98oo rotations, on a sorti les échantillons, on les a nettoyés dans un bac à ultrasons durant 5 minutes, lavés à l'alcool 9o degrés, puis séchés à l'air chaud.
A ce moment, on les a photographiés une dernière fois, puis l'on a procédé à l'estimation "de visu".

La figure 6 donne un schéma complet de la marche des essais.

Les clichés ont été réalisés grâce à un micros -

Tableau D : COMPOSITION ET CONCENTRATION DES REACTIFS UTILISES

| NOM | FORMULE | CONC. | ADJONCTION | pH |
|---|---|---|---|---|
| sulfure de sodium | $Na_2S$ | o,5 % | | |
| chlorure de sodium | NaCl | 5 % | HCl o,1 N | 5,5-6 |
| fluorure de sodium | NaF | 1ooo ppm | | |
| Ac.Acétique | CH3-COOH | o,1 N | | 2,9 |
| Ac. citrique | COOH<br>COOH- CH2-COH-CH2-COOH | o,1 N | citrate de Na<br>HCl o,1 N | 2,2 |
| Ac.lactique | CH3-CHOH-COOH | 1 % | lactate de Na<br>HCl o,1 N | 3,8 |
| solution tampon acide carbonique hydrogénocarbonate Na | $H_2CO_3$<br>$NaHCO_3$ | 1,5 % | | tampon pH 7 |
| thiocyanate de K | KSCN | 3 % | | |
| eau oxygénée | $H_2O_2$ | 3o vol.% | renouvelée totalement tous les 2 j. | |
| salive artificielle FKN (26) | $Na_2S$ KCl<br>urée NaCl<br>$CaCl_2$ $Na_2HPO_4$ | | | |

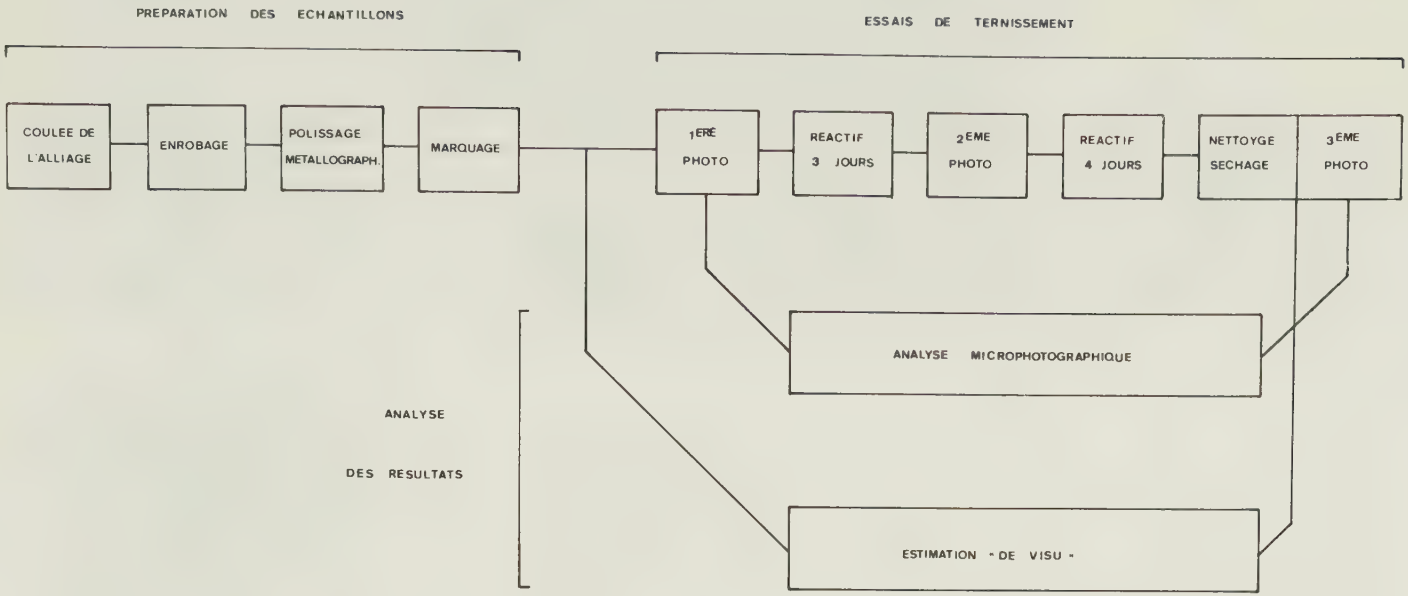



FIGURE 6 : SCHEMA CHRONOLOGIQUE DES ESSAIS DE TERNISSEMENT

cope métallographique * auquel est couplé un appareil automatique de prise de vues ** en choisissant un grossissement de 12o fois.

La pellicule utilisée était du type classique noir/blanc à grain ultrafin. ***

Les conditions de prise de vue ont été standardisées dans la mesure du possible : repérage des échantillons grâce aux empreintes de microdureté, puissance de l'éclairage du microscope, réglages de l'orthomat. Cependant, en raison des grandes différences du pouvoir réflecteur de certains échantillons avant et après ternissement, la mesure de la lumière réfléchie faite de façon intégrale par le posemètre automatique, a conduit à des différences notables dans le temps d'exposition et dans la densité moyenne des négatifs. (voir note sur la méthode densitométrique dans le paragraphe 2.1.6 Résultats de l'essai-pilote).

Pour éviter des différences de densité des négatifs dues au développement, tous les clichés

---

* orthoplan, Leitz. Wetzlar, RFA

** orthomat, Leitz, Wetzlar, RFA

*** Kodak Panatomic, 19 din, Eastman Kodak Company, Rochester, USA

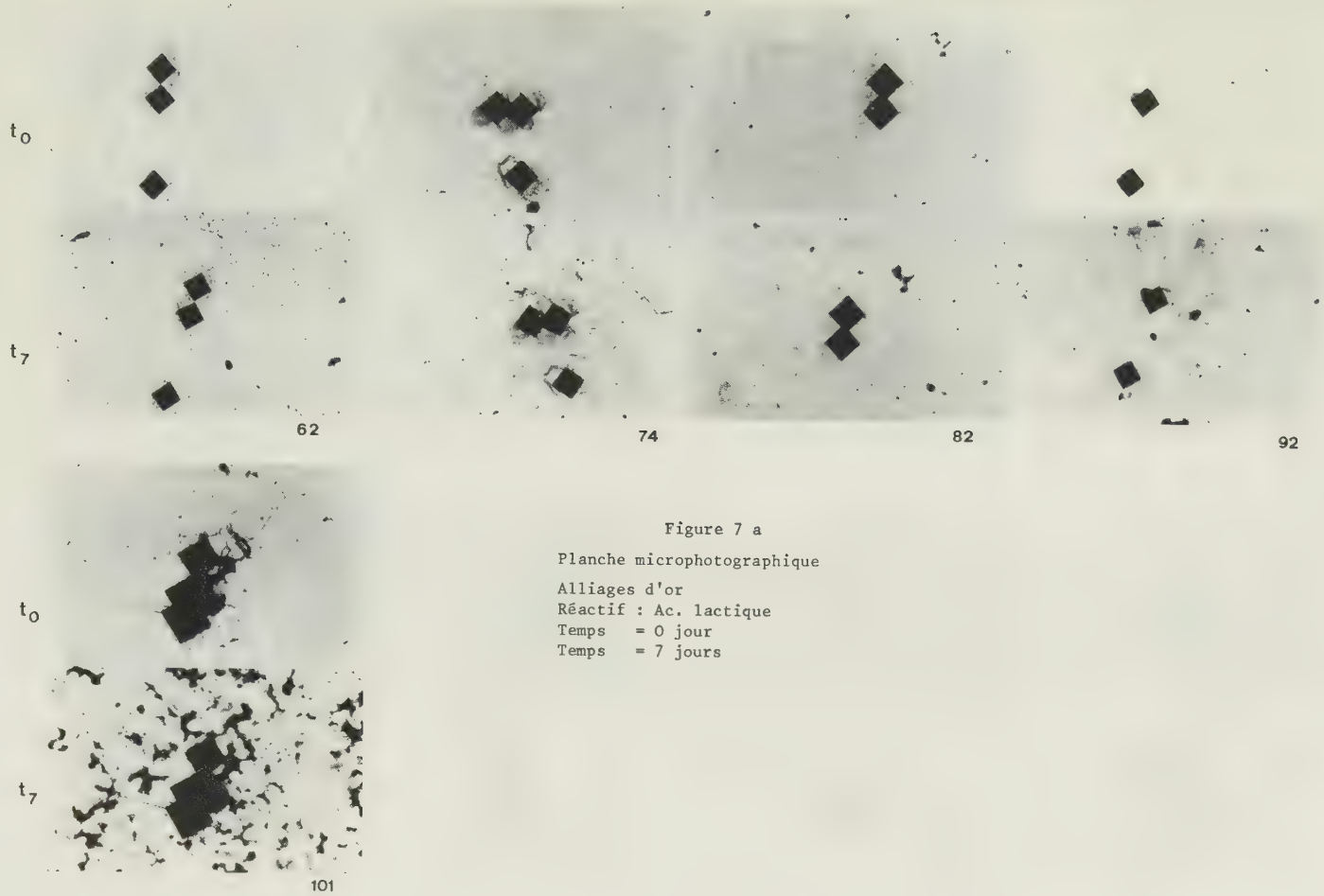



Figure 7 a

Planche microphotographique

Alliages d'or
Réactif : Ac. lactique
Temps = 0 jour
Temps = 7 jours

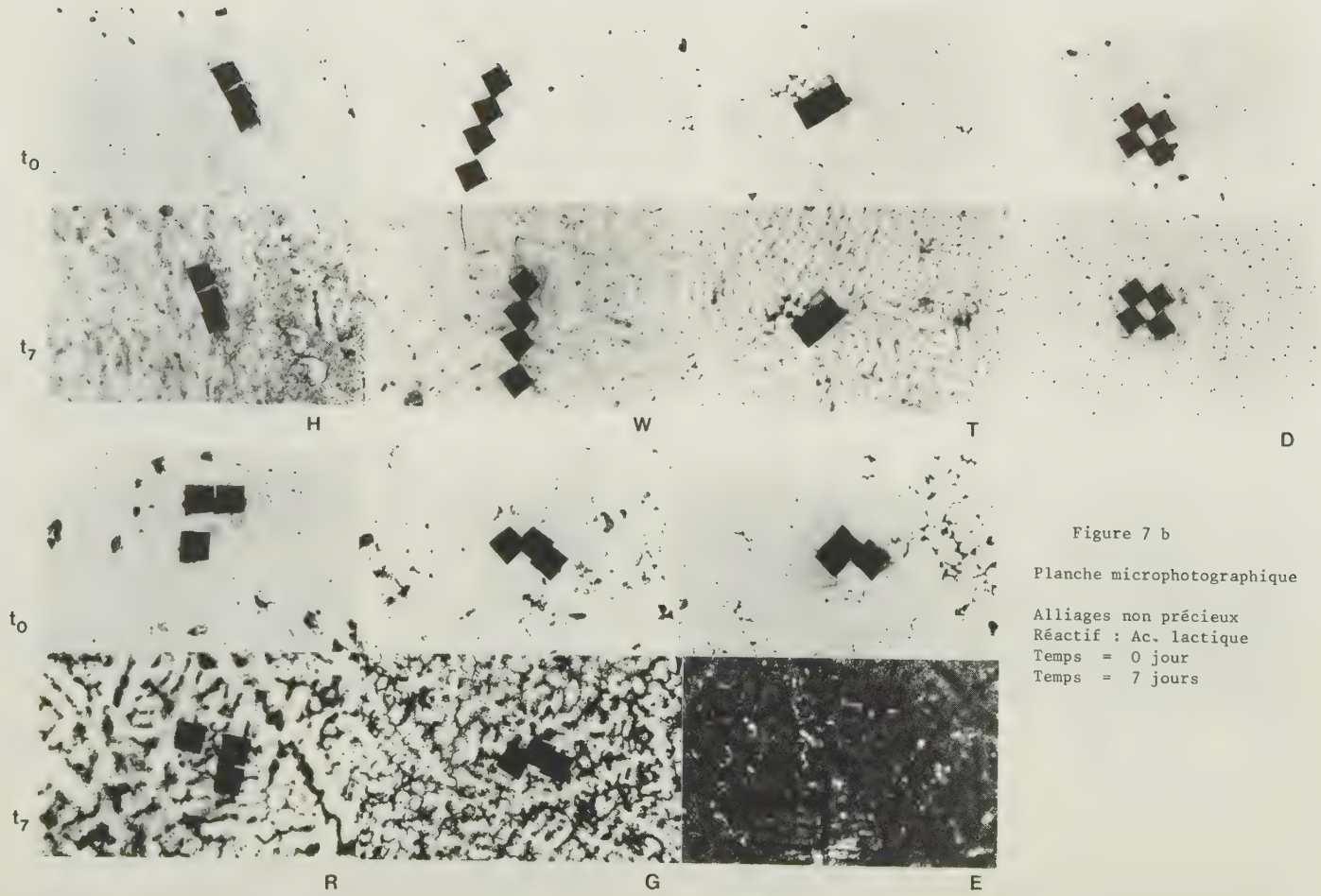



Figure 7 b

Planche microphotographique

Alliages non précieux
Réactif : Ac. lactique
Temps = 0 jour
Temps = 7 jours

d'un essai ont été faits sur un même film, soit 12 poses au départ, 12 poses après 3 jours, 12 au terme de l'essai.

Quoique cela soit plus difficile, nous avons également tenté de standardiser les conditions de tirage sur papier (diaphragme, temps d'exposition, temps de développement, solutions fraiches). Les épreuves ont été tirées sur un papier de gradation normale *, au format de 4,5 x 7 cm.

Après tirage sur papier, les épreuves ont été montées sur des planches, en plaçant l'un sous l'autre les clichés correspondants aux trois états (avant, après 3 jours de ternissement, après 7 jours de ternissement), d'un même alliage, soumis à un réactif d'attaque donné.

Les figures 7, a et b, montrent un exemple de ces planches photographiques **.

La figure 7 a présente l'état de la surface au début des essais et après 7 jours des 5 alliages d'or testés dans l'acide lactique.

La figure 7 b présente l'état au début des essais et après 7 jours, de la surface de l'ensemble des 7 alliages vils, soumis également à l'acide lactique.

* Ilford Ilfospeed, glossy, grad 2

** pour des raisons de mise en page, nous avons enlevé sur ces planches les photographies correspondant à une attaque de 3 j.

## *3. Procédés d'évaluation des résultats*

Chaque échantillon a été évalué selon 2 procédés différents.

### *3.1. Estimation de visu*

A la fin de chaque série d'essai, on a estimé visuellement les échantillons ternis, par comparaison avec d'autres échantillons polis, et non soumis à l'essai de ternissement, selon une échelle de référence décrite par Burse et al (16) et légèrement modifiée.

4 critères ont été pris en considération:

1. la sévérité de l'attaque
2. la perte du brillant
3. l'étendue de l'attaque
4. le changement de coloration.

Le tableau E indique la gradation utilisée pour les critères 1, 2 et 3; pour le point 4, nous nous sommes contentés de noter la présence ou l'absence de coloration.

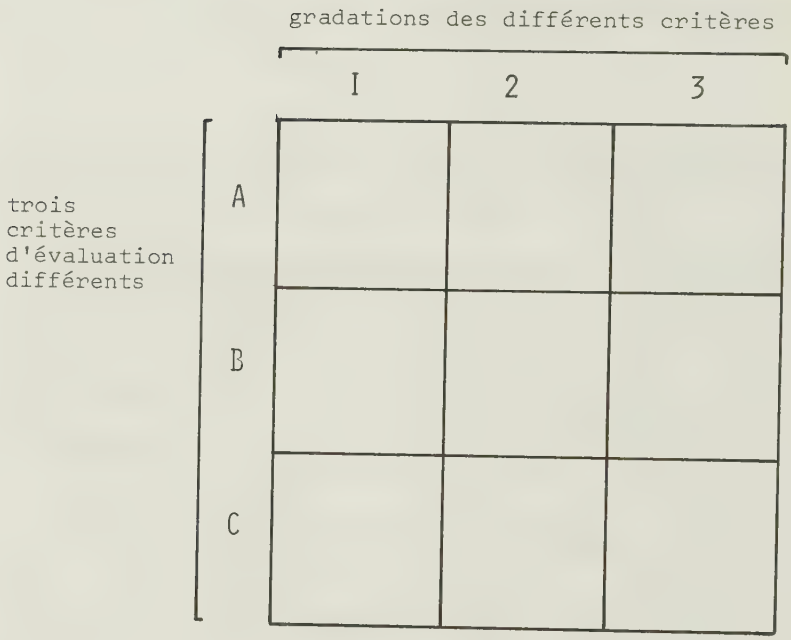
A l'aide d'une grille (figure 8), comportant 3 cases pour chacun des trois premiers critères, il est possible de transcrire, en mar -

Tableau E : CRITERES D'EVALUATION " DE VISU " DU TERNISSEMENT DES ALLIAGES

| Critères | Cases marquées | Gradation |
|---|---|---|
| A = SEVERITE DE L'ATTAQUE | 0 | pas d'attaque |
| | 1 | attaque légère |
| | 2 | attaque modérée |
| | 3 | attaque sévère |
| B = CHANGEMENT DE BRILLANT | 0 | pas de changement |
| | 1 | légèrement plus mat |
| | 2 | modérément plus mat |
| | 3 | perte total de brillant |
| C = ETENDUE DE L'ATTAQUE | 0 | pas d'attaque |
| | 1 | points ternis localisés et espacés |
| | 2 | ternissement localisé (surface ternie entourée de métal non terni |
| | 3 | ternissement total |
| D = CHANGEMENT DE COLORATION | | |

NB : les valeurs intermédiaires situées entre les valeurs précisées ci-dessus ont été indiquées en ne noircissant qu'un demi-carré

Figure 8 : GRILLE D'EVALUATION "DE VISU" A 9 CASES POUR UN ALLIAGE ET UN REACTIF DONNES



quant le nombre de cases voulu, le résultat de l'évaluation visuelle d'un échantillon.
Une telle méthode peut paraître, à priori, fortement sujette à caution, et entachée d'une grave subjectivité. Toutefois, les comparaisons avec les micro - photographies montrent une excellente correspondance des résultats, si l'on excepte les deux stades extrêmes du ternissement:

- lors d'attaques très légères, le ternissement peut ne pas apparaître à l'oeil nu, alors qu'il est tout à fait visible sous le microscope;
- lors d'attaques très sévères, la quantité de lu - mière réfléchie par la surface de l'alliage a pu parfois ne pas être suffisante pour permettre la prise d'un cliché avec le temps de pose maximum du dispositif d'exposition automatique.

### *3.2. Estimation comparative des clichés microphotographiques.*

Les épreuves microphotographiques ayant été montées sur des planches telles qu'illustrées aux figures 7 a et b,il a été facile de suivre l'évolution de l'état de surface de l'alliage, en fonction de la durée

de l'attaque et du réactif utilisé. La qualité de cette surface a été estimée et indexée à l'aide d'une échelle de référence décrite dans le tableau F.

## *4. Résultats*

### *4.1. Estimation "de visu"*

Les tableaux G et H présentent au moyen des grilles précédemment décrites, les résultats de l'évaluation visuelle des échantillons d'alliages soumis aux différents réactifs.
A partir de ces tableaux, nous avons établi divers indices:

un indice global (tableau K, colonne y) par simple addition de toutes les cases marquées (critères 1 à 3 ) pour un alliage, soumis à tous les réactifs.
En plus de ce simple comptage, nous avons tenté de classer les alliages suivant les différents critères, en attribuant des coefficients variant en fonction du nombre de cases marquées dans le

Tableau F : échelle de référence pour l'analyse des clichés microphotographiques

| INDICE | CRITERE D'INDEXATION | EXEMPLE | |
|---|---|---|---|
| 0 | AUCUNE ATTAQUE | 74<br>AC. CITR<br>3 JOURS | |
| 1 | POINTS ISOLES DE TERNISSEMENT | 74<br>AC. ACET.<br>3 JOURS | |
| 2 | NOMBREUX POINTS DE TERNISSEMENT<br>SANS REVELATION DE LA MICROSTRUCTURE | 82<br>AC. ACET.<br>7 JOURS | |
| 3 | APPARITION DE LA MICROSTRUCTURE | T<br>$HCO_3^-$<br>7 JOURS | |
| 4 | MICROSTRUCTURE BIEN MARQUEE | T<br>AC. CITR.<br>7 JOURS | |
| 5 | DENDRITES ELARGIS | G<br>AC. ACET.<br>7 JOURS | |
| 6 | FUSIONNEMENT DES DENDRITES | 92<br>KSCN<br>3 JOURS | |
| 7 | NOIRCISSEMENT MARQUE<br>LA STRUCTURE DISPARAIT | 101<br>KSCN<br>7 JOURS | |
| 8 | NOIRCISSEMENT TOTAL | E<br>KSCN<br>7 JOURS | |

TAB. G : ESTIMATION « DE VISU » - ALLIAGES D'OR

| ALLIAGES \ REACTIFS | | $Na_2S$ | NaCl | NaF | Ac.Acet. | Ac Citr. | Ac.Lact. | $HCO_3^-$ | KSCN | $H_2O_2$ | FKN |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 62 | A | | | | | | | | | | |
| | B | | | | | | | | | | |
| | C | | | | | | | | | | |
| 74 | A | | | | | | | | | | |
| | B | | | | | | | | | | |
| | C | | | | | | | | | | |
| 82 | A | | | | | | | | | | |
| | B | | | | | | | | | | |
| | C | | | | | | | | | | |
| 92 | A | | | | | | | | | | |
| | B | | | | | | | | | | |
| | C | | | | | | | | | | |
| 101 | A | | | | | | | | | | |
| | B | | | | | | | | | | |
| | C | | | | | | | | | | |

N.B. : Le changement de coloration d'un alliage après attaque est signalé par un noircissement plus fort des cases du critère C (étendue de l'attaque)

TAB. H : ESTIMATION « DE VISU » - ALLIAGES VILS

| ALLIAGES \ REACTIFS | | $Na_2S$ | $N_aCl$ | NaF | Ac.Acet. | Ac.Citr. | Ac.Lact. | $HCO_3^-$ | KSCN | $H_2O_2$ | FKN |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| HOWMEDICA III | A | | | | | | | | | | |
| | B | | | | | | | | | | |
| | C | | | | | | | | | | |
| WIRON S | A | | | | | | | | | | |
| | B | | | | | | | | | | |
| | C | | | | | | | | | | |
| TICON | A | | | | | | | | | | |
| | B | | | | | | | | | | |
| | C | | | | | | | | | | |
| DUCINOX | A | | | | | | | | | | |
| | B | | | | | | | | | | |
| | C | | | | | | | | | | |
| RYCO AR | A | | | | | | | | | | |
| | B | | | | | | | | | | |
| | C | | | | | | | | | | |
| GEMINI II | A | | | | | | | | | | |
| | B | | | | | | | | | | |
| | C | | | | | | | | | | |
| EXPERIMENTAL | A | | | | | | | | | | |
| | B | | | | | | | | | | |
| | C | | | | | | | | | | |

N.B.: Le changement de coloration d'un alliage après attaque est signalé par un noircissement plus fort des cases du critère C (étendue de l'attaque)

Tableau I : ESTIMATION DE LA SEVERITE DE L'ATTAQUE

| nombre de cases marquées | Estimation | Indice |
|---|---|---|
| 0 | pas d'attaque | 0 |
| ½ | attaque débutante | 2 |
| 1 | attaque légère | 4 |
| 2 | attaque modérée | 8 |
| 3 | attaque sévère | 16 |

schéma à 9 cases, selon le principe illustré dans le tableau I,pour le critère 1 (sévérité de l'attaque).

On obtient ainsi un indice particulier représentant le comportement d'un alliage pour l'ensemble des réactifs d'attaque auxquels il a été soumis et pour le critère selon lequel il a été évalué.

Nous avons procédé de même pour chacun des 3 critères (Tableau K, colonnes XI à X3).

Nous avons opté pour des indices en progression géométrique, dans le but de favoriser les alliages très constants dans leur résistance au ternissement, au détriment de ceux qui fournissent des résultats réguliers. Ainsi, par exemple, un alliage attaqué deux fois légèrement (il sera donc indexé 2 x 4 soit 8) aura un meilleur classement qu'un alliage non attaqué par un premier bain (indexe 0), mais attaqué sévèrement par un second (indexe 16).

Soit l'alliage 62; il sera indexé comme suit:
(indice de sévérité de l'attaque):

| | |
|---|---|
| $Na_2S$ | 4 |
| NaCl | 0 |
| NaF | 8 |
| Acét | 4 |
| Citr | 2 |
| Lact | 4 |
| $Co_3$ | 0 |
| KSCN | 4 |
| $H_2O_2$ | 2 |
| FKN | 4 |
| Total | 32 |

Nous avons enfin étudié si les trois indices particuliers, (sévérité de l'attaque, perte de brillant, étendue de l'attaque), pris individuellement sont représentatifs de l'indice global.

Les résultats de ces indexations sont donnés dans le tableau K (indices calculés).

Si les indices particuliers sont individuellement représentatifs de l'indice global, autrement dit, si un seul d'entre eux suffit à représenter le comportement d'ensemble d'un alliage indiqué par son indice global y, alors il doit exister une cor-

Tableau K : INDICES CALCULES

| alliage | indice $X_1$ (sévérité) | indice $X_2$ (brillant) | indice $X_3$ (étendue) | indice Y (global) |
|---|---|---|---|---|
| lol | 18 | 10 | 42 | 18 |
| 82 | 18 | 14 | 60 | 21,5 |
| W | 22 | 18 | 44 | 19 |
| 92 | 24 | 18 | 36 | 18,5 |
| T | 28 | 14 | 100 | 30,5 |
| 74 | 30 | 20 | 84 | 30,5 |
| H | 32 | 14 | 68 | 26,5 |
| 62 | 32 | 16 | 88 | 32,5 |
| D | 36 | 28 | 68 | 29 |
| G | 58 | 52 | 132 | 52 |
| R | 60 | 42 | 108 | 45,5 |
| E | 152 | 144 | 144 | 86 |

rélation démontrable statistiquement entre chaque indice particulier et l'indice global. Le test de corrélation choisi pour tester cette hypothèse utilise la formule suivante:

$$r = \frac{\Sigma xy - \frac{(\Sigma x)(\Sigma y)}{N}}{\sqrt{\left[\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{N}\right]\left[\Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{N}\right]}}$$

ou x = valeurs de l'indice particulier testé

y = valeurs de l'indice global

N = le nombre de paires x et y (soit le nombre d'alliages testés).

Si la valeur obtenue pour le coefficient de corrélation r est supérieure à une grandeur de test choisie dans une table statistique pour un degré de liberté égal à N-2 et pour un degré de probabilité 2 $\alpha$ donné, il existe une corrélation entre l'indice particulier x et l'indice global y.

Les tables de corrélation (29) nous fournissent les grandeurs de test suivantes:

$$r^{10}_{0,01} = 0,7079$$

$$r^{10}_{0,001} = 0,8233$$

En appliquant ce calcul aux trois indices particuliers, nous obtenons respectivement

pour x1 par rapport à y

$r1 = 0,9708$ donc $r1 > r^{10}_{0,001}$ et la corrélation est significative à 99,9 %.

pour x2 par rapport à y

$r2 = 0,9523$ donc $r2 > r^{10}_{0,001}$ et la corrélation est significative à 99,9 %.

pour x3 par rapport à y

$r3 = 0,9009$ donc $r3 > r^{10}_{0,01}$ et la corrélation est significative à 99,9 %.

Nous pouvons donc dire que les trois indices sont séparément représentatifs de l'ensemble, ce qui nous autorise dès lors à classer les divers allia-

ges en fonction de la sévérité de l'attaque, puisque celui-ci présente, par l'intermédiaire de son indice, la corrélation la plus grande par rapport à l'indice global, et qu'elle constitue le critère d'évaluation le plus nuancé.

La figure 9 présente le classement des alliages en fonction de l'indice de sévérité d'attaque , et donne à titre de comparaison, la valeur de l' indice global.

*4.2. Analyse des microphotographies*

Les résultats de l'analyse des microphotographies au moyen de l'échelle de référence définie précédemment (tableau F) sont regroupés dans les tableau L et M. Pour chaque alliage, on a mentionné les indices attribués au bout de 3 jours et 7 jours d'essais, pour chacun des réactifs utilisés. L'indice global figurant à droite des tableaux représente la somme des indices obtenus pour un alliage, après un temps donné.

La synthèse de tous ces résultats, et le classement des alliages d'après l'analyse microphogra -

Figure 9 : RESULTATS DE L'ESTIMATION "DE VISU"

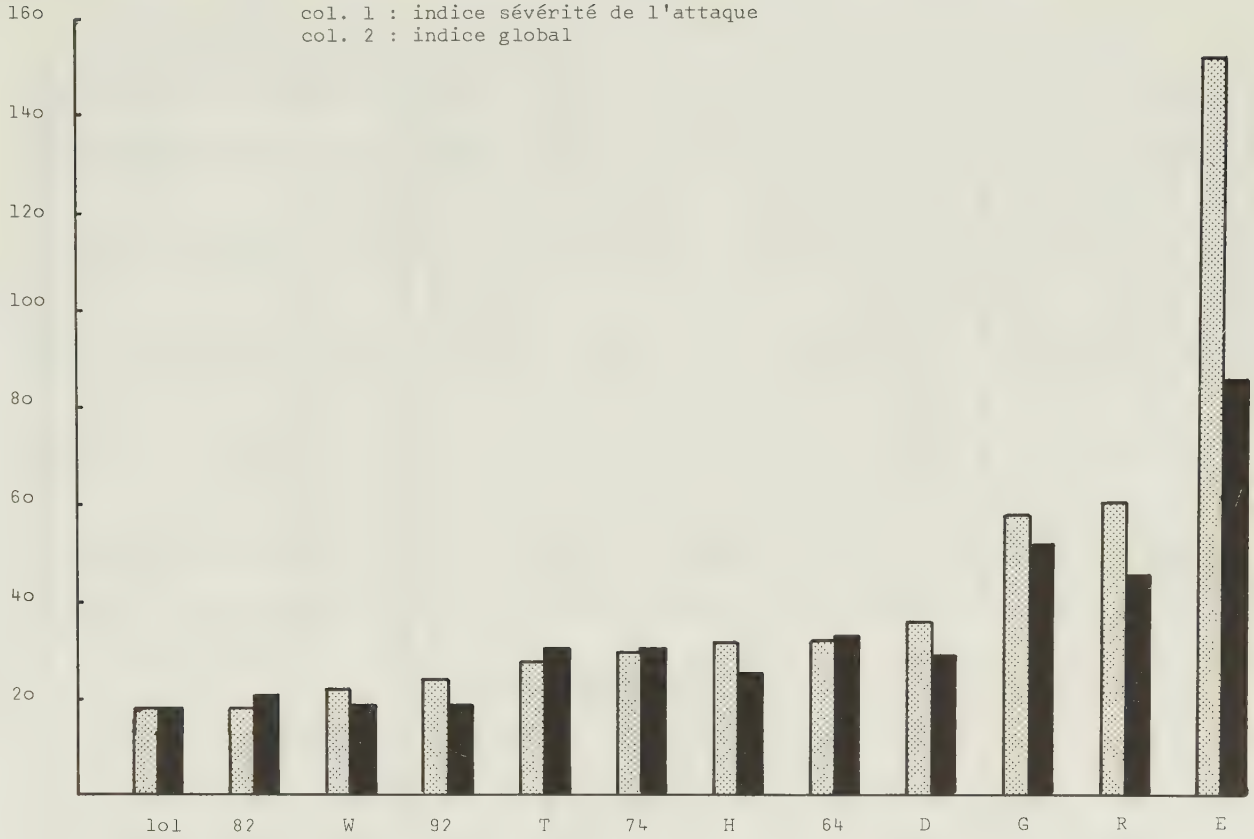


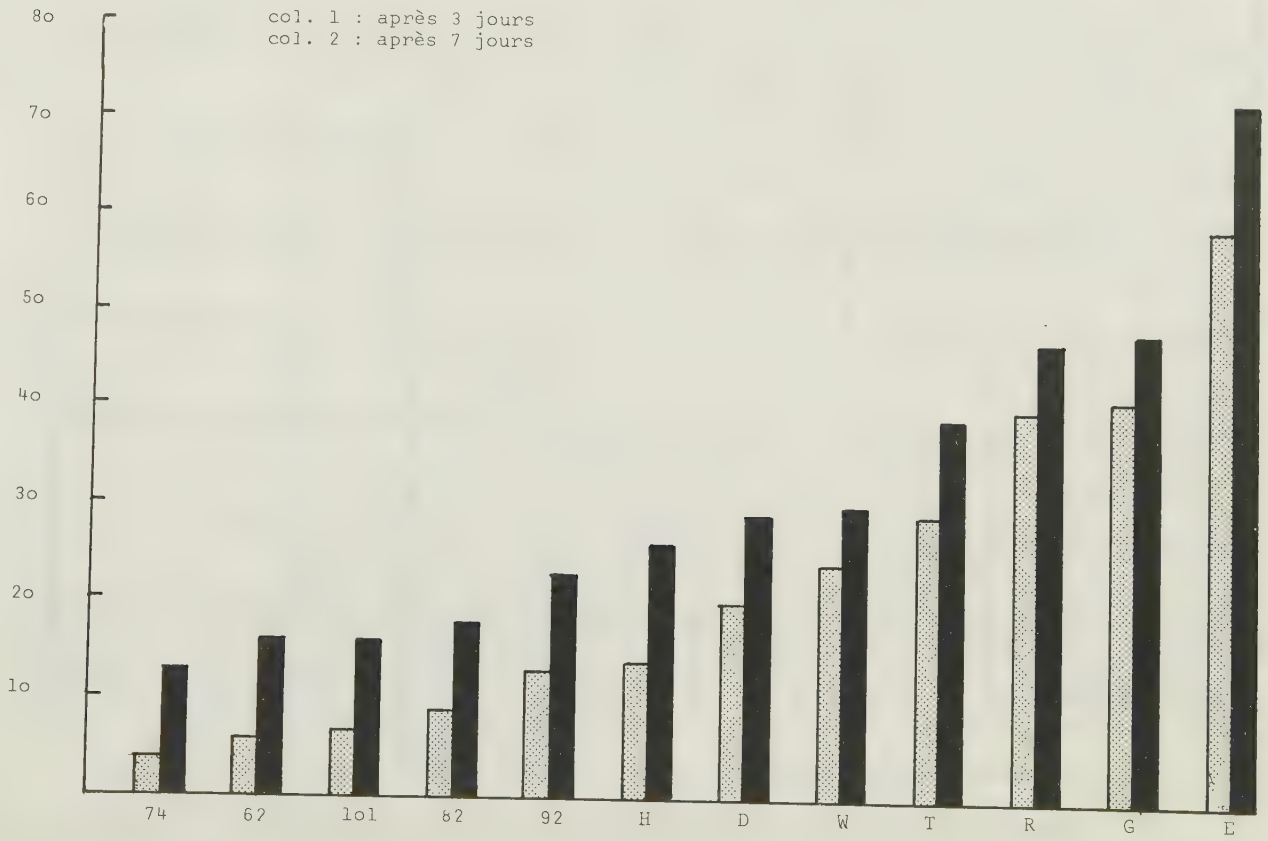
Tableau L = RESULTATS DE L'ANALYSE MICROPHOTOGRAPHIQUE - ALLIAGES D'OR

| alliages | jours | REACTIFS | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $H_2O_2$ | $Na_2S$ | ac. lact. | FKN | ac. citr. | NaI | KSCN | $HCO_3^-$ | ac. acét. | NaCl | indice global |
| 62 | 3 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | 0 | 1 | 0 | 6 |
| | 7 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 6 | 0 | 2 | 1 | 16 |
| 74 | 3 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 4 |
| | 7 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 5 | 0 | 1 | 1 | 13 |
| 82 | 3 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 6 | 0 | 0 | 0 | 9 |
| | 7 | 1 | 1 | 0 | 2 | 1 | 1 | 7 | 2 | 2 | 1 | 18 |
| 92 | 3 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 6 | 0 | 1 | 3 | 13 |
| | 7 | 4 | 1 | 1 | 2 | 1 | 0 | 6 | 3 | 2 | 3 | 23 |
| 101 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 7 |
| | 7 | 2 | 0 | 1 | 2 | 1 | 1 | 7 | 1 | 1 | 0 | 16 |

Tableau M : RESULTAT DE L'ANALYSE MICROPHOTOGRAPHIQUE - ALLIAGES NON PRECIEUX

| ALLIAGES | jours | REACTIFS | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $H_2O_2$ | $Na_2S$ | ac. lact | FKN | ac. citr | NaF | KSCN | $HCO_3^-$ | ac. acét. | NaCl | indice global |
| H | 3 | 0 | 2 | 0 | 1 | 1 | 2 | 0 | 2 | 3 | 3 | 14 |
| | 7 | 1 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 3 | 4 | 26 |
| W | 3 | 3 | 2 | 3 | 1 | 3 | 2 | 3 | 1 | 3 | 3 | 24 |
| | 7 | 3 | 2 | 3 | 2 | 3 | 3 | 4 | 2 | 4 | 4 | 30 |
| T | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4 | 29 |
| | 7 | 4 | 3 | 4 | 4 | 4 | 3 | 4 | 3 | 5 | 5 | 39 |
| D | 3 | 1 | 2 | 3 | 3 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 7 | 20 |
| | 7 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 | 8 | 29 |
| R | 3 | 3 | 7 | 4 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 4 | 8 | 40 |
| | 7 | 4 | 8 | 5 | 4 | 4 | 3 | 3 | 3 | 5 | 8 | 47 |
| G | 3 | 4 | 7 | 4 | 3 | 3 | 2 | 3 | 3 | 4 | 8 | 41 |
| | 7 | 4 | 7 | 5 | 4 | 4 | 3 | 4 | 4 | 5 | 8 | 48 |
| E | 3 | 7 | 7 | 8 | 3 | 4 | 3 | 8 | 4 | 7 | 8 | 59 |
| | 7 | 7 | 8 | 8 | 8 | 5 | 6 | 8 | 6 | 8 | 8 | 72 |

Figure 10 : SCHEMA SYNTHETIQUE DES RESULTATS DE L'ANALYSE MICROPHOTOGRAPHIQUE



phique, sont faits dans la figure 10. La première colonne donne le résultat après 3 jours, la deu - xième après 7 jours.

## 5. Discussion

### 5.1. Remarques préliminaires

Par l'analyse des résultats obtenus, nous pouvons immédiatement constater des différences entre l'estimation "de visu", et l'analyse des microphotographies. Ces différences expliquent par le fait qu'un alliage qui ne révèle aucun changement macroscopique de sa surface peut parfois présenter une attaque décelable sous le microscope. Ceci est,par exemple, assez fréquemment le cas pour les alliages vils, tels le Wiron S, le Ticon ou le Howmedica III.

Le tableau N donne la comparaison des rangs obtenus par les alliages en fonction du type d'analyse utilisé et démontre clairement les différences de classement obtenues grâce aux deux méthodes. Nous verrons plus loin que ces différences sont plus théoriques que réelles, et nous en expliquerons le pourquoi.

### 5.2. Les alliages d'or

#### 5.2.1. Estimation "de visu"

Au vu des tableaux G et K, il semble que l'on puisse distinguer deux groupes de résultats pour les alliages d'or:

lol
92 } valeurs de l'indice X1 entre 18 et 24 (18 et 21,5
82 } respectivement pour l'indice global)

74 } valeurs de l'indice X1 entre 3o et 32 (3o,5 et
62 } 32,5 respectivement pour l'indice global)

Ces valeurs donnent pour le premier groupe une intensité moyenne d'attaque de 1,8 à 2,4, l'attaque ayant été faite par lo réactifs. Pour le deuxième groupe, cette moyenne est de 3 à 3,2.
Or, si l'on se réfère au tableau I, nous constatons que les valeurs 1,8 à 2,4 représentent une attaque débutante, à peine visible à l'oeil nu.
Quant aux valeurs 3 à 3,2, elles signifient une attaque située entre l'attaque débutante et l'attaque légère;elle peut apparaître macroscopiquement sous la forme d'un très léger voile recouvrant la surface de l'alliage.

Bien que, au vu de ces valeurs, on ne puisse pas considérer qu'il y ait une réelle différence de qualité entre ces cinq alliages, il est intéressant d'essayer de comprendre pourquoi ils ne résistent pas tous au ternissement de manière parfaitement identique. Rappelons ici les diverses teneurs en métaux précieux.

| | | | |
|---|---|---|---|
| lol | Au-Pt-Pd | = | 97 % |
| 92 | Au-Pd | = | 3o % |
| 82 | Au-Pt-Pd | = | 75 % |
| 74 | Au-Pt-Pd | = | 63 % |
| 62 | Au-Pt | = | 75 % |

Selon l'affirmation de Tucillo (11), les alliages contenant plus de 78 % de métaux précieux sont stables en bouche pour tous les types de régimes alimentaires. Le premier rang de lol s'explique donc aisément.

Pour ce qui est des alliages 82 et 62, le titre en métaux précieux est identique; ce qui les différencie est la présence ou l'absence de palladium. L'alliage qui en contient, le 82, résiste mieux au ternissement.
On peut donc penser que le palladium joue un rôle dans la stabilité des alliages d'or, ce qui expliquerait les bons résultats obtenus par le 92:en effet, cet alliage, avec sa teneur très faible en or devrait logiquement se ternir et se corroder facilement.Or les résultats obtenus démentent cette affirmation.

L'hypothèse de l'influence du palladium semble renforcée par la comparaison des résultats des alliages 62 et 74 , puisque 74, malgré un titre plus faible en métaux précieux,

se comporte légèrement mieux que 62.

Précisons une fois encore que sur tous ces alliages les attaques ont été en général très légères et donc peu évidentes à l'observation macroscopique.

Il y a eu toutefois une exception lors de l'attaque par le thiocyanate : dans ce réactif, tous les alliages précieux ont assez fortement réagi, et tous se sont colorés en vi - rant au jaune-brun pour 72 et 64, au brun-violet pour 82 et 92 et au gris-rosé pour lol. Nous ne sommes pas parvenus à expliquer cette sensibilité à l'attaque par KSCN. Peut-être la solution était-elle tros concentrée-le réactif avait une concentration approximativement égale à loo fois la concentration salivaire-, ou peut-être s'agit-il d'un réactif très spécifique pour l'attaque des alliages précieux.

*5.2.2. Estimation microphotographique*

L'analyse microphotographique a permis de déceler des attaques invisibles à l'oeil nu, mais elle a aussi mis en évidence le mécanisme de ces attaques.

Pour les alliages d'or, le ternissement ne se manifeste généralement pas par une attaque de la structure - ce qui ne serait plus un ternissement à proprement parler mais déjà u-

ne corrosion chimique -, mais par des taches, des dépôts de surface ou même par un voile uniforme altérant le brillant. Ces dépôts s'éliminent facilement par nettoyages, et le simple fait d'essuyer l'alliage avec du coton imbibé d'alcool suffit généralement à lui rendre son lustre original. Pour que la microstructure apparaisse, il faut un réactif violent, tel le KSCN, ou une attaque plus longue des autres réactifs.

Si l'on considère les résultats bruts de l'analyse microphotographique, nous obtenons les valeurs suivantes:

| | |
|---|---|
| 74 | 13 |
| 62 | 16 |
| lol | 16 |
| 82 | 18 |
| 92 | 23 |

Ces valeurs ont été obtenues lors d'attaques par dix réactifs et la moyenne par réactif se situe donc entre 1,3 et 2,3. Or le tableau F montre que ces valeurs sont encore celles d'attaques légères, - une attaque modérée correspondrait à une valeur de 3 et plus (apparition de la microstructure)- qui n'est le plus souvent décelable qu'au microscope.

Nous obtenons donc finalement par les deux méthodes d'analyse des résultats comparables; certes, il y a des modifications dans les classements, mais celles-ci proviennent plus de la précision relative de la méthode d'analyse macroscopique, que de différences importantes dans la valeur intrinsèque des alliages.
Cependant, les alliages à haute teneur en Au-Pt-Pd, tels le lol et le 82, par leur grande stabilité dans les divers réactifs, mais surtout par la régularité de leurs résultats, terminent ces essais avec un certain avantage.

Relevons enfin que la comparaison des ternissements en fonction de la durée de l'expérimentation révèle que l'attaque des alliages d'or débute lentement - elle est presque inexistante après trois jours d'essai - et s'accélère par la suite. Ce comportement, comme nous le verrons plus loin, est différent de celui des alliages vils.

### *5.3. Les alliages non précieux*

#### *5.3.1. Estimation "de visu"*

Les alliages non précieux, d'après leurs résultats "de visu", peuvent se diviser en quatre groupes (cf tableaux H et K):

| | |
|---|---|
| Wiron S | valeur de l'indice X1 de 22 (19 pour l'indice global) |
| Ticon<br>Howmedica<br>Ducinox | valeurs de l'indice X1 comprises entre 28 et 36 (29 et 3o,5 pour l'indice global) |
| Gemini<br>Ryco | indice X1 entre 58 et 6o,5 (45,5 et 52 pour l'indice global |
| Experimental | indice X1 de 152 (86 pour l'indice global) |

En faisant la moyenne par réactif et en se référant au tableau I, nous constatons que nous sommes cette fois dans une situation toute différente de celle des ors.

En effet, si W, T, H et D avec des moyennes de 2,2 à 3,5 sont dans les limites d'une attaque débutante,G et R, avec 5,8 à 6,o5 s'approchent déjà de l'attaque modérée, et E, avec 15,2 de l'attaque sévère. Les différences sont donc ici beaucoup plus importantes.

Avec son indice X1 de 22, le Wiron S se place au même niveau que les meilleurs ors, du moins en ce qui concerne la seule estimation macroscopique (nous verrons

plus loin qu'il n'en va pas toujours de même lorsqu'on l'étudie sous le microscope).

Il semble donc à première vue que cet alliage résiste très bien au ternissement, et surtout de manière égale pour presque tous les réactifs. Il faut cependant relever qu'il est le seul, mis à part E, à avoir eu une réaction modérée dans la salive artificielle (cf tableau H; Critère A, colonne FKN).

Ticon, Howmedica et Ducinox, avec X1 situé entre 28 et 36, se rapprochent des ors plus sensibles.
H n'est jamais attaqué fortement mais il réagit dans tous les bains, excepté NaCl et $H_2O_2$.
Il en va de même pour T, mais en plus cet alliage se colore très facilement et vire en général au jaune-brun.
D est le seul des alliages vils de son groupe à avoir eu une réaction sévère provoquée par NaCl, et cette sensibilité au chlorure le rapproche un peu des alliages vils plus sensibles.

Gemini II et Ryco AR1 réagissent de manière similaire et ils sont facilement attaqués par presque tous les réactifs.

Quant à Experimental, il est sévèrement attaqué dans pres-

que tous les bains, après des délais très courts (3 jours déjà). De plus, il se colore fortement et on peut même assister à une véritable corrosion (ainsi l'attaque par NaCl a provoqué une forte perte de substance).

En ce qui concerne les différents réactifs d'attaque, il apparaît que le chlorure de sodium joue un rôle de réactif spécifique vis-à-vis des alliages non précieux, analogue à celui de KSCN pour les ors, et son attaque est souvent sévère.
Quant à la salive artificielle, les attaques qu'elle provoque sont plus marquées sur les alliages vils que sur les alliages précieux.

*5.3.2. Estimation microphotographique*

Au contraire des alliages d'or, il semble que sur les alliages non précieux l'attaque initiale se fasse non par un dépôt, mais par une véritable altération de la surface qui met en évidence la microstructure; on n'a donc plus ici un ternissement au sens strict, mais un début de corrosion chimique ce qui, pour un alliage, est plus grave. Cette corrosion, qui,à son stade initial, n'est évidemment pas visible à l'oeil nu, se fait surtout au niveau des den-

drites, mais aussi aux joints de grains. Elle peut cependant se développer à tel point que ces dendrites paraissent fusionner; on observe alors, sous le microscope, une surface très irrégulière et dès lors cette attaque est en général visible également à l'oeil nu.
Dans un deuxième temps, des taches et des dépôts de surface peuvent également apparaître, renforçant encore le noircissement de la surface.

Mentionnons enfin que pour les alliages vils l'intensité de l'attaque est approximativement proportionnelle au temps d'expérimentation.

Si l'on examine les indices obtenus par les différents alliages nous voyons que pour H, W et D la moyenne va de 2,6 à 3, ce qui signifie (cf tableau F) apparition des microstructures. Pour T (3,9), R (4,7) et G (4,8), l'attaque commence à être sévère : structure bien marquée et même fusionnement des dendrites. Quant aux échantillons de E, (7,2), on observe leur noircissement marqué.

Il est évident que ces résultats diffèrent passablement

de ceux obtenus par la méthode "de visu". Ceci est logique si l'on considère par exemple qu'un indice 3, correspondant à l'apparition de la microstructure qui n'est pas visible à l'oeil nu et donc non indexé de visu, figure dans l'analyse microscopique sous la forme d'un stade initial de corrosion chimique considéré comme déjà grave pour un alliage et en tous cas plus dangereux qu'un simple dépôt de surface.

### *5.4. Discussion des méthodes*

En comparant les résultats issus des deux méthodes, on pourrait prétendre que l'analyse "de visu" est inutile, et que l'étude microscopique, beaucoup plus sélective est suffisante pour révéler une attaque au ternissement.
Nous pensons cependant qu'il est important d'étudier un alliage suivant les deux méthodes car les résultats fournis sont complémentaires.

Certes, la méthode microphotographique est beaucoup plus fine, mais une observation microscopique ne montre qu'une toute petite partie de l'alliage, de sorte que si l'on a des taches de ternissement très localisées, elles peuvent se trouver en-dehors du champ de vision de l'objectif.L'étude "de visu" fournit par contre un résultat à certains

égards plus fidèle puisque, dans son estimation, elle intègre toute la surface de l'alliage.
En outre, un changement de coloration apparaît immédiatement à l'oeil nu; s'il ne s'agit que d'un voile léger, il peut très bien ne pas se voir sous le microscope.
De même, une perte de brillant est une notion relativement subjective. Il est certain qu'on la remarque sous le microscope , mais son intensité est plus facile à évaluer à l'oeil nu.

Il est donc normal de ne pas opposer les deux méthodes d'analyse, mais de les considérer comme complémentaires puisque les résultats qu'elles fournissent sont d'ordre différent.
L'étude "de visu" est plus global et moins précise, mais l'évaluation microphotographique, par sa finesse même, demande à être nuancée; c'est donc seulement en interprétant logiquement les deux groupes de résultat que l'on peut évaluer la résistance au ternissement d'un alliage.

## 6. Conclusions

### 6.1. Remarques préliminaires

De l'analyse des résultats et de la discussion qui précèdent, nous pouvons tirer les conclusions suivantes.

Une simple estimation visuelle macroscopique des alliages, après une série d'essais ou après un séjour dans le milieu buccal, si elle peut donner quelques renseignements intéressants, n'est toutefois pas suffisante; seule une étude microscopique permet, en effet, de détecter s'il y a attaque, ou non, d'évaluer son importance avec quelque précision, et d'en tirer les enseignements nécessaires.

Il est évident que tous les résultats de cette étude ne concernent que des tests réalisés en laboratoire et qu'ils doivent être interprétés avec prudence.

Il sera important d'exécuter parallèlement une série d'essais en bouche, afin de comparer

les résultats in vitro et in vivo, et voir dans quelle mesure il y a corrélation entre eux

### *6.2 Les alliages précieux*

En ce qui concerne les alliages étudiés dans ce travail, nous pouvons dire qu'actuellement, les seuls alliages réellement stables au point de vue ternissement, sont ceux qui conciennent des métaux nobles. Le titre en métaux précieux joue un rôle important, mais un autre facteur paraît déterminant: la présence de palladium. Cet élément semble conférer à l'alliage une singulière résistance aux attaques par de nombreux réactifs, au point qu'il serait judicieux, pratiquement, de préférer, dans les cas de patients présentant des salives particulièrement agressives, (en particulier chez des patients consommant certains médicaments) des alliages Au-Pt-Pd à des alliages Au-Pt.

### *6.3. Les alliages non précieux*

Quelques alliages non précieux, ont présenté une certaine résistance au ternissement.
Ce sont, par exemple, Howmedica III, Ducinox, Wi-

ron S, et, dans une moindre mesure, Ticon. Malgré les résultats relativement favorables de cette étude à leur égard, il importe cependant de se montrer prudent, et de prendre certaines précautions lors de leur utilisation en bouche. Lors du choix d'un de ces alliages destiné à la technique céramo-métallique, en particulier, on prendra soin de recouvrir au maximum l'armature avec la porcelaine, afin de réduire la surface de métal en contact avec la salive, et de diminuer ainsi le risque d'un ternissement, qui pourrait éventuellement conduire à une corrosion.

Ces essais in vitro font peser une lourde hypothèque sur 2 alliages commercialisés, Gemini II et Ryco AR1; il serait donc prudent de s'abstenir de les utiliser en bouche, avant que des essais in vivo n'aient pu faire la preuve d'un comportement satisfaisant.
Quant à l'alliage expérimental Cu-Mn-Ni, il faudra trouver un moyen de lui conférer plus de résistance aux liquides buccaux, car dans sa forme actuelle, il se ternit et se corrode avec une fa-

cilité telle, qu'il est impropre à toute utilisation clinique.

### *6.4. Remarque finale*

Pour terminer, nous devons encore signaler que, par nécessité de standardisation, tous les alliages étudiés l'ont été isolément. Or, de plus en plus fréquemment, on trouve en bouche plusieurs métaux et alliages différents: amalgames d'argent, alliages d'or, de cobalt-chrome, de chrome-nickel, d'aciers.

Un tel mélange peut-il se faire sans risques dans la cavité buccale ? N'y a-t-il pas danger à multiplier l'emploi d'alliages différents?

On connaît déjà les courants galvaniques qui se créent entre amalgames d'argent et alliages d'or; n'y aura-t-il pas interaction entre amalgame et nickel-chrome, entre or et nickel-chrome ?

Il faut reconnaître que tous les alliages vils pour la prothèse conjointe sont à peine sortis du stade expérimental; certains ont été notablement modifiés depuis leur apparition sur le marché. Il faut donc

faire preuve, dans leur utilisation, d'une très grande prudence, afin d'éviter des risques provenant d'une connaissance encore insuffisante de leurs différentes caractéristiques. Certains problèmes d'intolérance pourraient en effet se révéler importants, et tourner finalement au désavantage du patient et du praticien.

********

## 7. Bibliographie

1. SOUDER W : Standards for dental materials JADA 22 : 1873-78, 1935

2. SKINNER E.W. et PHILLIPS R.W.; Science of dental materials ch 19, 289-3oo

3. Cendres et Métaux : Ursachen der Verfärbung vom Coldlegierungen im Munde und deren Vermeinung. Zahntechnik, 26 : 278-83, 1968

4. CIABOTARU C.: Teh. dent. (Brasov) 1 (1) : 12-4, 1969 The one-piece cast fixed partial denture.

5. MEYER J.M. et NALLY J,N. : Conséquences possibles d'un contact permanent d'un alliage d'or et d'un stellite en bouche. Zahntechnik 31 : 55-58; 1973.

6. SCHOONOVER I.C. et SOUDER W. :Corrosion of dental alloys JADA 28 : 1278-91, 1941.

7. SCHWARTZ Marjorie L. et Al. : Tarnish of certain dental alloys. J. dent. res., 37/ 837-47, 1958.

8. TSUCHITANI Y. et RIGE G. : Tarnish of dental amalgam. J. of dent. res., 44: 421-26, 1965

9. NOBURU A. : Studies on tarnishing of dental silver amalgam, 1- Analysis of tarnishing layer on commercial amalgam-alloy by the electronprobe X-ray microanalyser. Or. res.abst.5/12/6281, 197o.

1o. NETTO N.G.: Dental amalgam, 2-effect of immersion baths on the apparent reflectance of alloys with polished surfaces. Rev. Fac. Odont. S.Paolo 8: 169-76, 197o (Por)

11. TUCILLO Joseph J. : Dental casting alloys in our chan-

ging times. I.crown and bridge alloys. The Thermotrol-technician 28/3, 1-2, 1974

12. IKEDA H. : Studies on 16-carrats dental gold alloys. Bull. Tokyo med. dent. univ. 16:351-65, 1969

13. MUENCH A. : Contribution à l'étude d'alliage d'or économiquement avantageux pour l'usage dentaire, 1- résistance à la corrosion. Rev. fac. ondont. S.Paolo, 7:237-47, 1969 (Por)

14. MUENCH A. : Etude de l'influence de la refonte d'alliages d'or à basse teneur, quant à leur dureté et résis - tance à la corrosion. Rev. fac. odont. S.Paolo, 8 :251-6o, 197o (Por)

15. TUCILO J.J. et NIELSEN J.P. : Observations of onset of sulfide tarnish on gold-base alloys.J. Prost. Dent, 25, 628-37, 1971.

16. BURSE A.B. et al: Comparison of the in vitro and in vivo tarnish of three gold alloys. Jour.biomed,mater.res. 6 : 267-77, 1972

17. INGERSOLL C: Sulfide tarnish test for dental casting alloys. 1975 Ab. Internat A. dent. res. N.York. Progr. Abst. Papers 53: 467, 1975

18. PAFFENBARGER G.C. : Chromium-cobalt discoloration, J. of dent. amer. assoc. 74:141o, 197o

19. TAYLOR V.E. et JORDAN M.F. : Denture corrosion report of a case. Brit. dent. jour., 122:399, 1967

2o. KANATAKE T. : Experimental studies on corrosion resistance of various dental alloys, chiefly in the saliva and several foods. Dental abstracts 3 : 697-8, 1958

21. SUNOO Y.: Fatique properties and corrosion resistance of some chromium-cobalt alloys used in partial denture. Or. res. abst., 5/7 : 3645, 197o.

22. HARCOURT H.J. et al.: The properties of nickel-chromium casting alloys containing boron and silicon. Brit. dent. J. 129: 419-423, 197o

23. WONG R. : Evaluation of a gallium-palladium-tin alloy. Or, res. abs. 7/9: 4961, 1972.

24. WALD K.V. et COCKS F.H. : Investigations on copper-manganese-nickel alloys for dental purposes. J. of dent. res., 5o/1 : 48-59, 1971

25. BRUGIRARD J. : Etude du comportement électrochimique des métaux et alliages dentaires. Julien Prélat Paris, 197o.

26. FUSAYAMA T., KATOYORI T, NOMOTO S. : Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. J. Dent. Res. 42, 1183-97; 1963

27. Documenta Geigy. Tables scientifiques (6 Ed. Geigy Bâle, 1963, 783 pp. p. 531-33.

28. MEYER J.M. et NALLY J.N. : Influence of artificial salivas on the corrosion of dental alloys. 11th annual congress of the international association for dental research. Continental European Division; Bruxelles 2o-21 septembre 1974

29. BUNISSET Pierre: Contribution à l'utilisation des alliages Nickel-Chrome en prothèse fixe coulée; Thèse Faculté chirurgie dentaire, Marseille 1972

30. CAPUTO A.A. - REISBICK M.H. : Mechanical properties of non precious type III alloys. J. dent. res. 54 (2) 428, 1975

31. Fiche technique Ugine Carbone, Grenoble-France 1973

32. HUGET E.F., CIVJAN S., DVIVEDI N.N. : Characterization of two newly developed Ni-Cr alloys. IADR abst. 733 vol. 53, 1974

33. Communication privée, Usines Metallurgiques Suisses, Selve & Cie, Thoune Suisse; juillet 1974

34. Documenta Geigy. Tables scientifiques, 6e éd., Ed. Geigy Bâle, 1963, 783 p. ; p. 6

***

# TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION 1

1.1. Importance de l'étude du ternissement 1

1.2. Définitions 2

1.3. Causes du ternissement 2

1.4. Revue de la littérature 3

1.4.1. Etudes sur l'amalgame d'argent 3

1.4.2. Etudes sur les alliages d'or 6

1.4.3. Etudes sur les alliages non précieux 9

1.4.4. Résumé 12

1.5. But du présent travail 13

2. PARTIE EXPERIMENTALE 13

2.1. Essai pilote 13

2.1.1. Dispositif expérimental 14

2.1.2. Les alliages 17

2.1.3. Les réactifs 18

2.1.4. Durée de l'expérience 18

2.1.5. Méthode d'analyse 18

2.1.6. Résultats de l'essai pilote 19

2.2. Essais principaux 28

2.2.1. Matériaux 28

2.2.1.1. Les alliages 28

2.2.1.2. Les réactifs 32

2.2.2. Méthodes 35

3. PROCEDES D'EVALUATION DES RESULTATS 42

3.1. Estimation "de visu" 42

3.2. Estimation comparative des clichés microphotographiques 45

4. RESULTATS 46

4.1. Estimation "de visu" 46

4.2. Analyse des microphotographies 56

5. DISCUSSION 62

5.1. Remarques préliminaires 62

5.2. Les alliages d'or 62

5.2.1. Estimation "de visu" 62

5.2.2. Estimation microphotographique 65

5.3. Les alliages non précieux 67

5.3.1. Estimation "de visu" 67

5.3.2. Estimation microphotographique 70

5.4. Discussion des méthodes 72

6. CONCLUSIONS 74

6.1. Remarques préliminaires 74

6.2. Les alliages précieux 75

6.3. Les alliages non précieux 75

6.4. Remarque finale 77

7. BIBLIOGRAPHIE 79